Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

159. BAND, 3. HEFT

MIT 9 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 14. DEZEMBER 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 159 — Heft 3

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen

Seite

Molnár, L. G., L. Szekeres und **M. Zergényi-Balásfalvy,** Arsenometrische Bestimmung von Formaldehyd, Ameisensäure, Bromat und Eisen(II) . 161

Specker, H., E. Jackwerth und **H. Hartkamp,** Vergleichende Untersuchungen zur Genauigkeit photometrischer und chemischer Analysenverfahren . . 165

Bode, H., und **G. Schaaff,** Über die Beständigkeit wäßriger alkalischer Dithiollösungen. Mit 3 Textabbildungen 182

Lilie, H., Wismutbestimmung in Blei und Zinn durch extraktive Abtrennung mit Thionalid 196

Agterdenbos, J., Indirekte photometrische Mikrobestimmung von Barium nach Fällung als Chromat. Mit Fehlerdiskussion 202

Pirtea, Th. I., und **G. Mihail,** Eine neue mikrogewichtsanalytische Bestimmungsmethode für Beryllium 205

Spacu, P., und **C. Gheorghiu,** Eine mikrogravimetrische Methode für die Bestimmung des Molybdäns allein und in Gegenwart anderer Elemente 209

Lassner, E., und **R. Scharf,** Die Maskierung von Uran(VI) bei komplexometrischen Titrationen (p_H 10) 212

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Landwirtschaftlichen Universität Budapest

Arsenometrische Bestimmung von Formaldehyd, Ameisensäure, Bromat und Eisen(II)

Von
L. G. Molnár, L. Szekeres und M. Zergényi-Balásfalvy

(Eingegangen am 3. Juni 1957)

Wie wir in unserer früheren Mitteilung[1] beschrieben haben, ist As_2O_3 als Maßlösung für die direkte Titration von elementarem Brom geeignet, wenn man Kaliumjodid und Stärke als Indicatoren verwendet. Kaliumjodid wird nämlich unter der Einwirkung von freiem Brom in BrJ verwandelt. Aus dieser Verbindung entstehen während der Titration Bromidionen und freies Jod, wenn kein freies Brom mehr im System vorhanden ist. Bei dieser Bestimmungsmethode, die von den Autoren „Arsenometrie" genannt worden ist, wird der Endpunkt der Titration durch die blaue Farbe der Jodstärke angezeigt. Mit Hilfe der Arsenometrie kann eine Reihe analytischer Probleme gelöst werden, wobei man mit viel weniger von den kostspieligen Jodverbindungen auskommt, als bei jodometrischen Bestimmungen. Der allgemeine Vorgang bei arsenometrischen Bestimmungen ist der, daß man reduzierende Substanzen in saurem Medium mit einer eingestellten Bromatlösung (oder einem Gemisch von $KBrO_3$ und KBr) oxydiert und den Bromüberschuß mit As_2O_3-Lösung zurücktitriert. — Die arsenometrischen Bestimmungen haben wir wie in den früheren Arbeiten[1,5] jodometrisch kontrolliert, wobei ihre Genauigkeit von neuem bestätigt worden ist.

Die bekannte Reaktion $BrO_3^- + 5\,Br^- + 6\,H^+ \rightarrow 3\,H_2O + 3\,Br_2$ macht es möglich, elementares Brom aus Kaliumbromat herzustellen, einer Substanz, die äußerst genau dosiert werden kann. Dies erscheint notwendig, da der Titer einer Bromlösung, die KBr enthält, sehr veränderlich und daher ungeeignet für quantitative Bestimmungen ist. Die arsenometrischen Bestimmungen, die, wie erwähnt, sehr genau sind, beruhen ja darauf, das elementare Brom zu bestimmen, das nach der Oxydation zurückbleibt.

Die Bestimmung von Bromationen wurde in 0,5 n und n-Salzsäure durchgeführt. KBr und HCl wurden zu der Lösung gefügt, die das zu bestimmende $KBrO_3$ enthielt, und das freigemachte Brom wurde mit einer As_2O_3-Maßlösung titriert. Die erhaltenen Werte wurden durch jodometrische Bestimmungen kontrolliert. Tab. 1 (S. 162) zeigt die Ergebnisse.

Zur direkten *Bestimmung von Eisen(II)-ionen* neben Eisen(III)-ionen kennt man permanganometrische, cerimetrische und chromatometrische Methoden. Eisen(III)-ionen können auch jodometrisch nach Mohr[2] bestimmt werden. Wir haben festgestellt, daß Fe^{II} neben Fe^{III} auch mit gutem Erfolg arsenometrisch bestimmt werden kann. Die Lösung, die die zu bestimmende Eisen(II)-menge enthält, wird mit $KBrO_3$-KBr-Lösung oxydiert und das überschüssige Brom in salz- oder schwefelsaurer Lösung mit As_2O_3 bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 1

Vorgelegt* BrO_3^-	KBr-Lösung		Titrationsvolumen	HCl-Konzentration	0,1 n KJ-Lösung	Gefunden** BrO_3^-
mg	ml	n	ml	n	Tropfen	mg
21,21	10	0,5	60	1,0	2	21,28 ± 0,03 (4)
21,21	10	0,5	60	0,5	2	21,27 ± 0,05 (5)
21,21	10	0,5	60	0,5	3	21,25 ± 0,01 (3)
21,21	5	1,0	30	1,0	2	21,30 ± 0,05 (5)
21,21	5	1,0	30	1,0	3	21,21 ± 0,03 (3)
21,21	10	0,5	30	0,5	3	21,19 ± 0,03 (5)
21,01	10	0,1	60	1,0	2	21,03 ± 0,28 (8)
21,01	10	0,1	60	0,5	2	21,03 ± 0,10 (6)
21,01	5	0,2	30	1,0	2	21,05 ± 0,08 (5)
21,01	10	0,1	30	0,5	2	21,03 ± 0,01 (5)

* 10 ml einer etwa 0,1 n $KBrO_3$-Lösung. Der Titer wurde jodometrisch bestimmt.
** Die Werte sind aus der in Klammern angegebenen Anzahl von Bestimmungen gemittelt.

Tabelle 2

Vorgelegt* Fe^{2+}	etwa 0,1 n $FeCl_3$-Lösung	Titrationsvolumen	Gefunden** Fe^{2+}
mg	ml	ml	mg
28,74	—	50	28,73 ± 0,06 (9)
58,03	—	65	58,03 ± 0,16 (8)
10,78	—	47	10,75 ± 0,11 (9)
29,01	—	52	29,02 ± 0,09 (10)
29,01	2	54	29,04 ± 0,11 (7)
29,01	3	55	29,04 ± 0,04 (6)
29,01	5	57	29,07 ± 0,02 (7)

* 5, 10 und 2 ml einer etwa 0,1 n $FeSO_4$-Lösung. Der Titer wurde permanganometrisch bestimmt.
** Die Werte sind aus der in Klammern angegebenen Anzahl von Bestimmungen gemittelt.

Die Methode, die wir zur *Bestimmung von Formaldehyd* entwickelt haben, basiert auf zwei bekannten jodometrischen Methoden[3,4]. Formaldehyd kann nämlich mit Natriumhypojodit[3] zu Formiat und mit Natriumhypobromit[4] zu Carbonat oxydiert werden. Nach dem Ansäuern

kann der Bromüberschuß arsenometrisch bestimmt werden. Man versetzt die zu bestimmende Formaldehydlösung mit einer Kaliumbromatlösung, fügt dann KBr und Salzsäure hinzu und macht nach dem Freiwerden des Broms schwach alkalisch. Formaldehyd wird zu Natriumformiat oxydiert. Man läßt das Gemisch einige Zeit stehen und säuert dann mit Essigsäure an. In Anwesenheit von Natriumacetat wird das Formiat durch Brom vollständig zu CO_2 oxydiert. Sobald die Reaktion beendet ist, gibt man Salzsäure zu der Lösung und bestimmt den Überschuß an Brom mit As_2O_3-Lösung (Tab. 3).

Tabelle 3

Vorgelegt ~ 0,1 n Formaldehydlösung ml	jodometrisch bestimmt mg	0,1 n $KBrO_3$-KBr-Lösung ml	Gefunden, arsenometrisch bestimmt mg
5	42,35	10	42,36 ± 0,16 (8)
10	86,07	20	86,06 ± 0,20 (8)

Ameisensäure wird bei den pH-Werten 5—9 durch Natriumhypobromit vollständig zu CO_2 oxydiert, wie durch die oben angeführte jodometrische Bestimmungsmethode von Formaldehyd[4] und durch die beschriebene arsenometrische Formaldehydbestimmung bestätigt wird. Auf Grund der Oxydationsreaktion kann Ameisensäure mit gutem Erfolg arsenometrisch bestimmt werden (Tab. 4).

Tabelle 4

Vorgelegt* HCOONa mg	0,1 n $KBrO_3$-KBr-Lösung ml	Gefunden HCOONa mg
18,89	10	18,88 ± 0,03 (4)
16,21	10	16,23 ± 0,08 (4)
15,11	10	15,17 ± 0,05 (4)
15,11	15	15,11 ± 0,05 (6)
15,11	20	15,12 ± 0,08 (6)

* 5 ml einer etwa 0,1 n HCOONa-Lösung. Der Titer wurde jodometrisch bestimmt.

Arbeitsvorschriften

Ein Teil der Versuche wurde von H. Gonda-Mészáros ausgeführt.

Reagentien. 0,1 n As_2O_3-Lösung; 0,1 n $KBrO_3$-KBr-Lösung: 2,7836 g $KBrO_3$ (p. a.) und 15 g KBr werden in Wasser gelöst und zu 1 l aufgefüllt; ~ 0,5 n KBr-Lösung; 2 n Salzsäure; 10 n Salzsäure; 5 n Schwefelsäure; 40%ige Phosphorsäure; 50%ige Essigsäure; 5 n Natronlauge; 0,1 n KJ-Lösung; 1%ige Stärkelösung.

Bestimmung des Bromations. 10 ml einer etwa 0,1 n $KBrO_3$-Lösung werden in einem Buchböck-Bromierungskolben gebracht. Man fügt ein bestimmtes Volumen einer ungefähr 0,5 n KBr-Lösung hinzu, verdünnt mit 10—20 ml Wasser und säuert mit 2 n Salzsäure an, bis die Lösung etwa 0,5—1 n salzsauer ist. Man läßt 10—15 min stehen, und titriert dann anfangs rasch, später langsamer das freigewordene Brom mit As_2O_3-Lösung. Wenn die Farbe des Broms zu verschwinden beginnt, fügt man 2—3 Tropfen der 0,1 n KJ-Lösung und etwas Stärkelösung hinzu, und titriert wie üblich bis zur bleibenden Blaufärbung.

Bestimmung der Eisen(II)-ionen. 5—10 ml einer annähernd 0,1 n $FeSO_4$-Lösung werden in einem Buchböck-Bromierungskolben mit 10—20 ml der 0,1 n $KBrO_3$-

KBr-Lösung versetzt und mit 20 ml 5 n Schwefelsäure oder 20 ml 2 n Salzsäure angesäuert. (Um Fe^{III} in einen farblosen Komplex zu verwandeln, gibt man zur salzsauren Lösung außerdem 2—3 ml 40%ige Phosphorsäure hinzu.) Die Mischung wird mit 10—20 ml Wasser verdünnt und 5—15 min stehen gelassen. Dann titriert man das freie Brom wie oben mit 0,1 n As_2O_3-Lösung.

Bestimmung von Formaldehyd bzw. Ameisensäure. Man gibt 10 ml der $KBrO_3$-KBr-Lösung in einen Buchböck-Bromierungskolben, fügt 10 ml Wasser und 10 ml 2 n Salzsäure dazu und läßt einige Minuten stehen. Dann werden 7,5 ml 5 n Natronlauge auf den Rand des Kolbens gegeben und ohne Bromverlust in den Kolben gebracht, indem man den Stopfen etwas lüftet. Die NaOBr-Lösung, die man auf diese Weise erhält, wird jetzt mit 5 ml der zu bestimmenden, etwa 0,1 n-Formaldehydlösung oder mit 5 ml der 0,1 n Natriumformiatlösung versetzt. Man fügt 10 ml Wasser zu, läßt 30 min stehen, säuert mit 5 ml 50%iger Essigsäure an und läßt nochmals 30 min stehen. Dann werden 5 ml 10 n Salzsäure hinzugefügt, worauf man wie üblich mit As_2O_3-Lösung in Gegenwart von KJ- und Stärkelösung bis zur Blaufärbung titriert. (Die jodometrischen Kontrollbestimmungen werden durchgeführt, indem man 5 ml 10 n Salzsäure und 10 ml 2%ige KJ-Lösung der essigsauren Lösung zufügt und das freigemachte Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert.)

Zusammenfassung

BrO_3^-- und Fe^{2+}-Ionen sowie Formaldehyd und Ameisensäure werden arsenometrisch bestimmt. Bromationen werden von Bromidionen zu elementarem Brom reduziert und das Brom wird mit As_2O_3-Lösung titriert. Fe^{2+}-Ionen werden in saurem Medium durch Bromat-Bromidlösung oxydiert und der Bromüberschuß wird mit As_2O_3-Lösung gemessen. Formaldehyd wird durch Natriumhypobromit (hergestellt aus $KBrO_3$ + KBr) zu Formiat oxydiert. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure wird das Formiat zu CO_2 oxydiert. Man gibt Salzsäure zu und bestimmt den Bromüberschuß mit As_2O_3-Lösung. Ameisensäure wird mit Brom (aus $KBrO_3$ + KBr) in Gegenwart von Natriumacetat oxydiert. Der Überschuß an Brom wird in salzsaurer Lösung mit As_2O_3-Lösung titriert. Bei den arsenometrischen Bestimmungen dienen KJ-Lösung und Stärke als Indicatoren. Der Äquivalenzpunkt wird durch das Auftreten bleibender Blaufärbung angezeigt.

Literatur

[1] Kellner, A., Ch. Szabó u. L. Szekeres: diese Z. **157**, 13 (1957). — [2] Mohr, C.: Liebigs Ann. Chem. **105**, 53 (1858). — [3] Romijn, G.: diese Z. **36**, 19 (1897). — [4] Spitzer, L.: Chemiker-Ztg. **57**, 224 (1933). — [5] Szekeres, L., and Á. Kellner: Agrokém. és Talajtan, **5**, 241 (1956); vgl. diese Z. **158**, 438 (1957).

Prof. Dr. L. Szekeres, Budapest VII, Peterdy u. 12; Dr. L. G. Molnár, Budapest XI, Villányi ut 29; M. Zergényi-Balásfalvy, Budapest XI, Villányi ut 29

Aus dem Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie Dortmund-Aplerbeck in Zusammenarbeit mit der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

Vergleichende Untersuchungen zur Genauigkeit photometrischer und chemischer Analysenverfahren

Von

HERMANN SPECKER, EWALD JACKWERTH und HEINRICH HARTKAMP

(Eingegangen am 6. August 1957)

Physikalisch-chemische Analysenverfahren, insbesondere maßanalytische Verfahren mit elektrometrischer Endpunktsanzeige, finden heute in zunehmendem Maße Eingang in die anorganisch-analytischen Betriebslaboratorien. Photometrische Meßverfahren werden indessen nahezu ausschließlich zur Bestimmung sehr kleiner Substanzmengen oder -konzentrationen herangezogen. Die solchen Bestimmungen anhaftenden relativen Fehler von 1—5% werden im allgemeinen in Anbetracht der zu bestimmenden sehr kleinen Absolutmengen als tragbar angesehen. Die Fehlerursachen liegen fast immer im „chemischen" Verfahrensteil, nicht in dem die Bestimmung abschließenden physikalischen Meßvorgang. Die Größe der Standardabweichung solcher photometrischer Meßverfahren ist mit anderen Worten überwiegend durch die während der Probenvorbereitung auftretenden zufälligen Fehler bedingt, z. B. durch Einschleppen von Verunreinigungen mit den Reagentien, Verluste bei Trennungen, Fehler bei Volumen- und Temperaturmessungen usw. Die Standardabweichung des eigentlichen physikalischen Meßvorganges ist in vielen Fällen wesentlich kleiner. Dessen ungeachtet bedient man sich zur Bestimmung größerer Substanzmengen (mg-Bereich), für die auch im Routinebetrieb höchstens relative Fehler von 0,1—0,2% zugelassen werden, vorzugsweise der „klassischen" chemischen und elektrochemischen Verfahren: Volumetrie, Potentiometrie, Konduktometrie, Gravimetrie, Elektrolyse. Bei exakter Einhaltung der äußeren Bedingungen läßt sich mit diesen Verfahren die oben genannte Genauigkeit erreichen.

Zu ebenso zuverlässigen und reproduzierbaren Meßwerten kann man heute auch in Bereichen hoher Konzentration der zu bestimmenden Komponenten mit handelsüblichen Filter- und Spektralphotometern dank ihrer sorgfältigen und robusten mechanisch-optischen und elektrischen Konstruktion gelangen. Die Anwendung photometrischer Verfahren zur Messung hoher Konzentrationen setzt als Bedingung voraus, daß der Chromophor, dessen Lichtabsorption zu messen ist, sich in quantitativer stöchiometrischer Reaktion bildet und daß seine molare

Extinktion bei der Wellenlänge der Meßstrahlung, gewöhnlich also bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums, so klein ist, daß auch bei höheren Konzentrationen und bequem zu handhabenden Schichtdicken die zu messende Extinktion im Meßbereich des Photometers liegt. (Dies ist z. B. bei den Seltenen Erden der Fall, die zum Teil auf Grund der Eigenfarbe ihrer Aquoionen photometrisch exakt bestimmt werden können.) Wünschenwert, aber nicht notwendig, ist ferner, daß das zu messende System das Beersche Gesetz über einen möglichst großen Konzentrationsbereich befolgt, weil die Meßwerte sich dann wie bei den klassischen Verfahren einfach mit Hilfe eines Faktors in den gewünschten Konzentrationsmaßstab übertragen lassen. — Daneben ist zu prüfen, ob die Standardabweichung der Meßeinrichtung den Genauigkeitsanforderungen der jeweiligen analytischen Aufgabe genügt: Sie darf nicht größer sein als die Standardabweichung des „chemischen" Verfahrensteiles. Eine solche Prüfung gibt Aufschluß über das Ausmaß der bei den einzelnen Meßschritten auftretenden zufälligen Schwankungen; sie läßt erkennen, welche von diesen Schritten z. B. infolge konstruktiver Mängel subjektiven Einflüssen besonders zugänglich sind und zeigt auch systematische Fehler an, die sich dann gegebenenfalls durch eine exaktere Formulierung der Meßvorschrift in die Eichung einbeziehen lassen.

Der Gang einer solchen Prüfung soll im nun folgenden Teil am Beispiel eines lichtelektrischen Photometers vom Typ „ELKO II" der Firma Carl Zeiss, Oberkochen[1], gezeigt werden. Daran anschließend werden die Ergebnisse vergleichender Untersuchungen zur Konzentrationsbestimmung auf photometrischem und chemischem Wege mitgeteilt. In allen Fällen werden die Messungen nach den Regeln der mathematischen Statistik[2] ausgewertet.

Ursprung und Größe zufälliger und systematischer Fehler bei photometrischen Messungen mit dem lichtelektrischen Photometer „ELKO II"

A. Apparatefehler

Bei der Ausführung photometrischer Messungen mit dem lichtelektrischen Photometer „ELKO II" ist zur Erlangung des „Meßwertes" eine Anzahl von Verrichtungen notwendig, die in der „Meßvorschrift" niedergelegt sind. Jede dieser Verrichtungen kann mit zufälligen oder systematischen Schwankungen behaftet sein, die zu zufälligen oder systematischen Abweichungen des Meßwertes vom „wahren Wert" der gesuchten „Meßgröße" führen. Nur bei Kenntnis dieser Abweichungen nach Ursprung und Größe kann die volle Leistung der Meßanordnung ausgenutzt werden. Wir haben deshalb die Meßvorschrift in möglichst viele voneinander unabhängige Teilabschnitte zerlegt, deren jeder einer eingehenden statistischen Prüfung unterworfen wurde. Die Gültigkeit

der so gewonnenen Aussagen ist natürlich zunächst auf das von uns benutzte Instrument beschränkt und nicht ohne weiteres auf den Typ „ELKO II" übertragbar*.

I. Arbeitsgänge

Vorangestellt sei die Reihenfolge der einzelnen Verrichtungen bei einer photometrischen Messung, und zwar für den häufigsten Anwendungsfall, nämlich die Messung der Durchlässigkeit bzw. Extinktion von Flüssigkeiten

Das Gerät sei eingeschaltet.

Dann sind folgende Arbeitsgänge auszuführen:

1. Vorbereitung der Meßlösung und der Vergleichslösung einschließlich Temperatureinstellung.
2. Auswahl der Küvetten.
3. Einfüllen der Meßlösung und der Vergleichslösung in die Küvetten.
4. Einsetzen der Küvetten in den Küvettenhalter.
5. Einsetzen des Küvettenhalters in den Küvettenwechsler.
6. Nullpunktskontrolle bzw. -korrektur am Anzeigeinstrument.
7. Einsetzen des Lichtfilters in den Filterschacht.
8. Meßtrommel auf Durchlässigkeit 100 bzw. Extinktion Null stellen.
9. Durch Verschiebung des Küvettenwechslers Meßlösung in den Lichtweg bringen.
10. Nullabgleich des Photostromes durch Verschiebung des Graukeiles mittels Triebknopf unter Beobachtung des Anzeigeinstrumentes.
11. Vergleichslösung durch Verschiebung des Küvettenwechslers in den Lichtweg bringen.
12. Nullabgleich des Photostromes durch Verstellen der Meßblende mit Hilfe der Meßtrommel unter Beobachtung des Anzeigeinstrumentes.
13. Ablesung des Durchlässigkeits- bzw. Extinktionsmeßwertes an der entsprechenden Skala der Meßtrommel.

II. Normalbedingungen für die Meßanordnung

Die Prüfung der o. a. Verfahrensschritte geschah so, daß in der ersten Meßreihe die Arbeitsgänge 1—11 nur einmal, die beiden letzten Arbeitsgänge mehrfach vorgenommen wurden; in der zweiten Meßreihe wurden die drei letzten, in der dritten Meßreihe die vier letzten Arbeitsgänge mehrfach wiederholt usw. Die Ergebnisse der einzelnen Meßreihen wurden ausgedrückt durch die aus je N Einzelmessungen gewonnen Mittelwerte $\bar{x}$ der Durchlässigkeiten, durch die Standardabweichungen s und durch die Varianzen (relativen Standardabweichungen) $V = s/\bar{x}$.

* In der Druckschrift der Herstellerfirma wird angegeben, daß die Streuung (Standardabweichung) für den Durchlaßgrad den Wert 0,02% nicht überschreitet. Demnach kann angenommen werden, daß unsere Resultate ohne wesentliche Einschränkung auf alle Exemplare des „ELKO II" übertragen werden können.

Alle Messungen wurden von demselben Beobachter in ein und demselben Laboratorium, jedoch an verschiedenen Tagen vorgenommen. Bei allen Messungen wurde die Wolframlampe als Lichtquelle benutzt. Einzelne Verfahrensschritte, z. B. die Auswahl der Küvetten (Punkt I, 2) wurden nicht statistisch geprüft, sondern standardisiert und in den „Normalbedingungen für die Meßanordnung" festgelegt, die folgendermaßen definiert sind:

1. Als Meßlösungen dienten

a) Eine Kupfer(II)-sulfatlösung mit 2,0 mg Cu/ml,

b) eine Kaliumchromatlösung in 0,05 n Natronlauge mit einem Gehalt von 0,04 mg CrO_4^{2-}/ml.

Als Vergleichslösung diente destilliertes Wasser. Wir erhielten auf diese Weise zwei gleichartige Serien von Meßreihen. Die zugehörigen Meßvorschriften unterschieden sich nur durch die jeweils benutzten Lichtfilter. Die Kupfer(II)-sulfatlösungen wurden mit dem Filter S 75 E, die Kaliumchromatlösungen mit dem Filter S 42 E gemessen. Beide Meßlösungen wurden in einem für die ganze Untersuchung ausreichenden Vorrat angesetzt und in Polyäthylenflaschen unter dichtem Verschluß aufbewahrt. Schwankungen der Meßwerte infolge wechselnder Zusammensetzung der Meßlösungen sind dadurch ausgeschlossen.

2. Die Durchlässigkeit der o. a. Meßlösungen wurden gegen Wasser in zueinander passenden Küvetten von 1,000 cm Schichtdicke mit eingeschliffenen Glasstopfen gemessen. Dadurch wurden Fehler infolge Verdunstung von Lösungsmittel (Wasser) vermieden. Die Meßlösungen bzw. Vergleichslösungen wurden stets in die gleichen Küvetten eingefüllt. Damit entfielen Meßwertschwankungen, die durch ungleiche Schichtdicken verursacht wurden, aber keine eigentlichen Apparatefehler waren. Die Lösungen wurden im Gerät temperiert. Abschließend wurden die zu einer Meßreihe gehörigen Einzelmessungen rasch hintereinander ausgeführt, so daß innerhalb der einzelnen Meßreihen keine systematischen Abweichungen infolge Temperaturänderung auftraten.

3. Stets wurde entweder ein einfacher Küvettenhalter, in welchem die Küvetten durch Führungsschienen nur ungenügend vor Verschiebung und Verkantung geschützt sind, oder ein verbesserter Küvettenhalter, bei welchem die Küvetten durch Federdruck in ihrer Lage fixiert werden („Küvettenhalter mit Feder"), benutzt.

4. Beide Küvetten wurden bis zur Marke gefüllt und standen stets rechts (vom Messenden aus gesehen) im Küvettenhalter.

5. Die Beschriftung der Küvetten (Angabe der Schichtdicke) zeigte, soweit es bei einzelnen Meßreihen nicht ausdrücklich anders angegeben ist, nach rechts (vom Messenden aus gesehen).

6. Der jeweils benutzte Küvettenhalter wurde, soweit es bei einzelnen Meßreihen nicht ausdrücklich anders angegeben war, stets in der gleichen

Stellung in den Küvettenwechsler gesetzt, und zwar mit einer von uns angebrachten Markierung zum Messenden hin.

7. Wenn nicht ausdrücklich anders beschrieben, stand die Vergleichslösung immer auf der dem Messenden zugekehrten Seite des Küvettenwechslers (vorn), die Meßlösung hinten.

8. Das Lichtfilter stand, wenn es nicht ausdrücklich anders angegeben, stets so im Filterschacht, daß seine Beschriftung vom Messenden aus zu lesen war.

9. Als Meßwerte wurden ausschließlich die an der Meßtrommel abgelesenen Durchlässigkeitswerte angegeben. Sie wurden auch der Berechnung der Standardabweichung und Varianzen zugrunde gelegt.

III. Meßergebnisse

1. Meßreihe. Verstellung der Meßblende mit Hilfe der Meßtrommel und Ablesung.

Ausführung. Mit der Meßlösung im Lichtweg wurde der Zeigerausschlag durch Verschiebung des Graukeils kompensiert (I, 3—10). Dann wurde die Vergleichslösung in den Lichtweg gebracht (I, 11), der neuerliche Zeigerausschlag durch Verstellen der Meßblende kompensiert und der zugehörige Durchlässigkeitswert an der Skala der Meßtrommel abgelesen (I, 12—13). Danach wurde die Meßtrommel auf $D = 100{,}00$ zurückgedreht, die Arbeitsgänge I, 12 und 13 wiederholt, dann wieder auf $D = 100{,}00$ zurückgedreht usw.

Fehlerquellen.

a) Spiel im Antrieb der Meßblende.
b) Trägheit des Anzeigeinstrumentes.
c) Parallaxe beim Ablesen des Anzeigeinstrumentes.
d) Parallaxe beim Ablesen der Durchlässigkeitsskala.

Auf die oben beschriebene Weise wurden Meßreihen mit je 25 Einzelmessungen gewonnen. — Um den Anteil der Parallaxe-Fehler (III, 1, c—d), die nur teilweise als Apparatefehler anzusehen sind (wegen der Breite des Zeigers und der Markierungsstriche), annähernd abschätzen zu können, wurde die vorstehend beschriebene Meßreihe mit Kupfer(II)-sulfatlösung viermal an verschiedenen Tagen ausgeführt.

Werte zu III, 1.

$N = 25$.

Tabelle 1

Meßlösung	Nr.	Mittlere Durchlässigkeit x_N%	Standardabweichung s_N	Varianz $V_N = s/\bar{x}$ (%)
$CuSO_4$	1	47,88	0,0087	0,018
	2	47,94	0,0087	0,018
	3	48,43	0,010	0,021
	4	48,17	0,011	0,023
K_2CrO_4	1	37,74	0,0094	0,025

Die Unterschiede in den Mittelwerten $\bar{x}$ für die Durchlässigkeit der Kupfer(II)-sulfatlösung rühren daher, daß die entsprechenden Meßreihen bei verschiedenen Raum- bzw. Lösungstemperaturen gewonnen wurden.

Da der Einfluß der Fehlerquelle a (Spiel im Antrieb der Meßblende), wenn er überhaupt von meßbarer Größe ist, über alle Meßreihen konstant ist, entnehmen

wir den Schwankungen der gefundenen Standardabweichungen, daß die bei diesen Meßreihen beobachteten Fehler vorwiegend den Fehlerquellen b—d entstammen. Die Unterschiede der Standardabweichungen s sind aber nicht groß genug ($s_m/s_n \sim 1{,}1$ bis 1,3), um daraus echte Unterschiede zwischen den einzelnen Meßreihen zu erkennen.

2. Meßreihe. Verschiebung des Küvettenwechslers (zu I, 11).

Ausführung. Zunächst wurde eine vollständige Messung durchgeführt (Arbeitsgänge I, 3—13). Dann wurde durch Verschieben des Küvettenwechslers die Meßlösung, sofort anschließend wieder die Vergleichslösung in den Lichtweg gebracht und der Meßwert mit Hilfe der Meßblende korrigiert usw. (Arbeitsgänge I, 11—13).

Fehlerquellen. Zu den Fehlerquellen von III, 1 treten folgende:

a) Verschiebung und Verdrehung der Küvetten im Küvettenhalter durch den beim Bewegen des Küvettenwechsers auftretenden Ruck.

b) Verschiebung des Küvettenhalters im Küvettenwechsler.

c) Spiel in der Gestängeführung des Küvettenwechslers. Diese Meßreihe ist in zwei Gruppen unterteilt. In der ersten Gruppe wurde der einfache Küvettenhalter, in der zweiten der Küvettenhalter mit Feder benutzt (s. II, 3).

Ergebnisse zu III, 2.

Gruppe 2_E, einfacher Küvettenhalter.

$N = 25$.

Tabelle 2

Meßlösung	Mittlere Durchlässigkeit $\bar{x}_N$	Standardabweichung s_N	Varianz $\bar{V}_N = s/\bar{x}$ (%)
$CuSO_4$	47,89	0,016	0,033

Gruppe 2_F, Küvettenhalter mit Feder.

$N = 25$.

Tabelle 3

Meßlösung	$\bar{x}_N$	s_N	V_N (%)
$CuSO_4$	47,95	0,013	0,027
K_2CrO_4	37,69	0,0094	0,025

Zwischen den Standardabweichungen s der Meßgruppen III, 2_E und III, 2_F bestehen zwar Unterschiede, diese reichen aber nicht aus [$(s_E\, s_F = 1{,}23)_{N=25}$], um einen Qualitätsunterschied zwischen den beiden Meßanordnungen, d. h. in diesem Falle zwischen den beiden Küvettenhaltern, sicherzustellen. Natürlich können bei behutsamer Handhabung auch mit dem einfachen Küvettenhalter befriedigende Ergebnisse erzielt werden. Demgegenüber ist die Funktion des Küvettenhalters mit Feder weitgehend unabhängig vom Temperament des Messenden. Dies zeigen die folgenden Meßreihen, von denen die erste (III, 3) eine Abwandlung der vorstehend beschriebenen (III, 2) ist.

3. Meßreihe. Verstellung der Meßblende und Verschiebung des Küvettenwechslers.

Ausführung. Zunächst wurde eine vollständige Messung vorgenommen (Arbeitsgänge I, 3—13). Dann wurde die Meßtrommel auf $D = 100{,}00\%$ gestellt, die Meßlösung in den Lichtweg gebracht und sofort wieder zurückgeschoben. Danach wurde der Zeigerausschlag durch Verstellen der Meßblende kompensiert und der Meßwert an der Trommel abgelesen usw. (Arbeitsgänge I, 8, 9, 11—13).

Fehlerquellen. Die hier auftretenden Fehlerquellen sind im wesentlichen die gleichen wie bei III, 2, jedoch wird hier die Trommel (Meßblende) nicht nur zur

Korrektur des anfänglich eingestellten Meßwertes bewegt, sondern vollständig zurückgestellt und wieder neu eingestellt für jede der 25 Einzelmessungen.

Auch diese Meßreihe ist in zwei Meßgruppen unterteilt, von denen die eine (III, 3_E) die Messungen mit dem einfachen Küvettenhalter, die andere die Messungen mit dem Küvettenhalter mit Feder (III, 3_F) enthält.

Ergebnisse zu III, 3.

Gruppe 3_E, einfacher Küvettenhalter.

$N = 25$.

Tabelle 4

Meßlösung	$\bar{x}_N$	s_N	V_N (%)
$CuSO_4$	47,84	0,032	0,067
K_2CrO_4	37,74	0,011	0,030

Gruppe 3_F, Küvettenhalter mit Feder.

$N = 25$.

Tabelle 5

Meßlösung	$\bar{x}_N$	s_N	V_N (%)
$CuSO_4$	47,96	0,015	0,031
K_2CrO_4	37,66	0,011	0,029

Das vorliegende Beispiel zeigt, daß für den Fall der Kupfer(II)-sulfatlösung die Meßanordnung der Gruppe 3 (Küvettenhalter mit Feder) derjenigen mit einfachem Küvettenhalter mit Sicherheit überlegen ist: $S_{3E/3F} = 2{,}14$ (stat. Sicherheit der Unterscheidbarkeit beider Anordnungen $>99{,}73\%$). Demgegenüber erweisen sie sich bei der Messung von Kaliumchromatlösungen als gleichwertig ($S_{3E/3F} = 1{,}0$). Die Ursache dafür ist in der Person des Messenden zu suchen. Sofern nicht unkontrollierte äußere Einflüsse auf die Messungen eingewirkt haben, kann man den Schluß ziehen, daß bei photometrischen Messungen mit einfachem Küvettenhalter subjektive Einflüsse stärker zur Geltung kommen.

In einer weiteren Meßgruppe wurde die Meßvorschrift der Reihe III, 3 in der Weise modifiziert, daß bei jeder Einzelmessung der Galvanometerausschlag (Nullstellung) für die Meßlösung kontrolliert und gegebenenfalls durch Verschiebung des Graukeils mittels Triebknopfs korrigiert wurde (Arbeitsgang I, 10).

Ergebnisse.

Gruppe 3_F *a*.

Tabelle 6

Meßlösung	$\bar{x}_N$	s_N	V_N (%)
$CuSO_4$	48,47	0,012	0,025

4. Meßreihe. Herausnehmen des Küvettenhalters aus dem Gerät.

Ausführung. Nach einer einmaligen vollständigen Messung (Arbeitsgänge I, 3—13) wurde der Küvettenhalter aus dem Küvettenwechsler herausgenommen, sofort wieder eingesetzt (Arbeitsgang I, 5), und danach wurde erneut gemessen usw.

Fehlerquellen. Zu den bisher genannten Fehlerquellen (III, 1—3) tritt hier die Möglichkeit, den Küvettenhalter a) verkantet oder b) nicht tief genug (d. h. nicht bis zum Anschlag) in den Küvettenwechsler zu setzen.

Die Meßreihe ist wie III, 2 und III, 3 unterteilt in eine Gruppe von Messungen mit einfachem (4 *E*) und eine Gruppe von Messungen mit einem Küvettenhalter mit Feder (4 *F*).

Ergebnisse zu III, 4.

Gruppe 4_E

$N = 25$.

Tabelle 7

Meßlösung	$\bar{x}_N$	s_N	V_N (%)
$CuSO_4$	47,86	0,0334	0,070

Gruppe 4 *F*.

$N = 25$.

Tabelle 8

Meßlösung	$\bar{x}_N$	s_N	V_N (%)
$CuSO_4$	47,86	0,0184	0,038
	47,99	0,017	0,035
K_2CrO_4	37,69	0,012	0,031

Auch hier ist die Meßanordnung mit einem Küvettenhalter mit Feder derjenigen mit einfachem Küvettenhalter überlegen ($S_{4E}/S_{4F} = 1{,}82$ bzw. 1,96).

5. Meßreihe. Herausnehmen und Wiedereinsetzen der Vergleichsküvette.

Ausführung. Nach einmaliger vollständiger Messung (Arbeitsgänge I, 3—13) wurde die Vergleichsküvette aus dem Küvettenhalter genommen, dann irgendwie wieder eingesetzt und erneut gemessen usw. Beim Wiedereinsetzen wurden die Normalbedingungen II, 5 und 7 eingehalten.

Fehlerquellen. Die hier zusätzlich auftretenden Fehlermöglichkeiten — grobe Verschiebung und Verdrehung der Küvette —, die natürlich nur beim einfachen Küvettenhalter gegeben sind, kommen bei hinreichend sorgfältig ausgeführten Messungen praktisch nicht vor. Die Messungen wurden aufgenommen, um die Auswirkungen solch grober Fehler auf das Meßverfahren kennenzulernen.

Ergebnisse zu III, 5.

Die Meßreihe ist wie die vorangehenden unterteilt.

Gruppe 5 *E*.

$N = 25$.

Tabelle 9

Meßlösung	$\bar{x}_N$	s_N	V_N (%)
$CuSO_4$	47,80	0,057	0,119

Gruppe 5 *F*.

$N = 25$.

Tabelle 10

Meßlösung	$\bar{x}_N$	s_N	V_N (%)
$CuSO_4$	48,23	0,0092	0,019
K_2CrO_4	37,65	0,018	0,048

6. Meßreihe. Umdrehen einer Küvette.

Ausführung. Nach einmaliger vollständiger Messung (Arbeitsgänge I, 3—13) wurde die Vergleichsküvette um 180° gedreht (Beschriftung nach links). Dann wurde, gegebenenfalls nach Korrektur des Nullabgleichs, erneut abgelesen, die Küvette wieder gedreht usw. Die Meßreihe ist mehrfach unterteilt. Bei den beiden

ersten Meßgruppen steht die Küvette mit der Meßlösung so, wie es die Normalbedingung II, 5 vorschreibt, also mit der Beschriftung nach rechts, während die Vergleichslösung einmal normal, einmal um 180° gedreht steht. Man erhält die Meßgruppen 6_{RR} und 6_{RL}, jede mit 13 Einzelmessungen.

Die dritte und vierte Meßgruppe wurden ebenso erhalten, jedoch wurde die Küvette mit der Meßlösung um 180° verdreht in den Halter gesetzt, also abweichend von II, 5 mit der Beschriftung nach links. Dies liefert die Meßgruppen 6_{LR} und 6_{LL}.

Fehlerquellen. Neben den Fehlern der Meßreihen III, 1 und III, 5 können hier Küvettenfehler (Keilfehler, unterschiedliche Grenzflächenreflexion) ins Spiel kommen.

Ergebnisse zu III, 6.

Meßgruppe 6_{RR}.
$N = 13$.

Tabelle 11

Meßlösung	$\bar{x}_N$	s_N	V_N (%)
$CuSO_4$	47,85	0,037	0,077
Meßgruppe 6_{RL}. $N = 13$.			
$CuSO_4$	47,96	0,042	0,088
Meßgruppe 6_{LR}. $N = 13$.			
$CuSO_4$	47,84	0,031	0,065
Meßgruppe 6_{LL}. $N = 13$			
$CuSO_4$	47,97	0,037	0,077

Die Prüfung dieser Werte ergibt, daß zwar die Standardabweichungen s_i in keinem Falle statistisch unterscheidbar sind (s_n/s_m ist stets $< 1{,}4$), daß aber reelle Unterschiede zwischen den Mittelwerten mit großer Sicherheit festzustellen sind (S 99,73%). Die verschiedene Stellung der Küvetten bewirkt also systematische Abweichungen. Dem Vergleich der Mittelwerte wurde die Prüfformel

$$\frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_d} > \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 \cdot N_2}} \cdot t\,[S,N]$$

mit $s_d = \sqrt{\frac{s_1^2 (N_1 - 1) + s_2^2 (N_2 - 1)}{N_1 + N_2 - 2}}$ zugrunde gelegt.

Damit ergibt sich unter Benutzung von t (99,73%, $N = 25$)

$$\frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_d} > \sqrt{\frac{26}{169}} \cdot 3{,}34 = 1{,}31$$

für reelle Unterschiede von $\bar{x}_1$ und $\bar{x}_2$.

Laut Tab. 12 (S. 174) sind nur die Mittelwerte der Gruppen 6_{RR} und 6_{LR} und der Gruppen 6_{RL} und 6_{LL} statistisch nicht unterscheidbar. Damit ist erwiesen, daß die Vergleichsküvette fehlerhaft ist, und zwar ist dieser Fehler kein Schichtdickenfehler, sondern ein Keil- oder Reflexionsfehler.

7. Meßreihe. Verstellung der Meßblende und des Graukeils, Verschiebung des Küvettenwechslers und Herausnehmen des Küvettenhalters.

Ausführung. Nach einer vollständigen Messung (Arbeitsgänge I, 3—13) wurde die Meßtrommel auf $D = 100{,}00\%$ gestellt. Dann wurde der Küvettenhalter herausgenommen und sogleich wieder eingesetzt, die Meßlösung durch Verschiebung des Küvettenwechslers in den Lichtweg gebracht und der Zeigerausschlag (Nullstellung)

Tabelle 12

Meßgruppen		s_d	$(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)/s_d$
6 *RR*	6 *RL*	0,040	2,78
6 *RR*	6 *LL*	0,039	3,24
6 *RL*	6 *LR*	0,037	3,25
6 *LR*	6 *LL*	0,034	3,34
6 *RR*	6 *LR*	0,034	0,292
6 *RL*	6 *LL*	0,040	0,252

kontrolliert und gegebenenfalls durch Verstellen des Graukeils korrigiert; danach wurde wiederum die Vergleichslösung in den Lichtweg gebracht, der Photostrom durch Verstellen der Meßblende kompensiert und der zugehörige Meßwert (Durchlässigkeit) an der Trommel abgelesen. Darauf wurde die Trommel wieder auf $D = 100{,}00\%$ gestellt usw.

Diese Meßreihe wurde nur mit dem Küvettenhalter mit Feder ausgeführt.

Fehlerquellen. Die Meßreihe ist den Fehlerquellen aus III, 1, III, 3 *Fa* und III 4 *F* ausgesetzt.

Ergebnisse zu III, 7.

$N = 25$.

Tabelle 13

Meßlösung	$\bar{x}_N$	s_N	V_N (%)
$CuSO_4$	48,00	0,016	0,033
K_2CrO_4	37,57	0,014	0,037

8. Meßreihe. Neufüllung der Meßküvette vor jeder Messung.

Ausführung. Nach einer vollständigen Messung (Arbeitsgänge I, 3—13) wurde die Küvette mit der Meßlösung aus dem Halter genommen, entleert und aus einem Vorrat der gleichen Lösung neu gefüllt. Dabei wurde auf gleichbleibende Sauberkeit der optischen Küvettenflächen geachtet. Nach Wiedereinsetzen der Meßküvette in den Halter wurde sie durch Verschieben des Küvettenwechslers in den Lichtweg gebracht, der Nullabgleich des Photostroms kontrolliert und gegebenenfalls durch Verstellen des Graukeils korrigiert. Dann wurde die Vergleichslösung erneut gemessen.

Fehlerquellen. Diese Meßreihe hat den Wert praktischer Messungen. Von solchen unterscheidet sie sich nur dadurch, daß keine Fehler aus I, 1 auftreten (sofern T = konst.), weil stets die gleiche Lösung verwendet wurde.

Ergebnisse zu III, 8.

$N = 25$.

Tabelle 14

Meßlösung	$\bar{x}_N$	s_N	V_N (%)
$CuSO_4$	48,51	0,019	0,039
K_2CrO_4	38,11	0,014	0,036

9. Meßreihe. Herausnehmen des Filters.

Die Meßreihe ist in zwei Gruppen eingeteilt.

Gruppe 9a. Ausführung. Nach einer vollständigen Messung (Arbeitsgänge I, 3—13) wurde das Filter aus dem Filterschacht genommen, sofort wieder eingesetzt, und der neue Meßwert, gegebenenfalls nach Korrektur der Meßblendenstellung, an der Meßtrommel abgelesen.

Gruppe 9b. Ausführung. Zum Unterschied von Gruppe 9a wurde nach jedem Wiedereinsetzen des Filters zunächst die Stellung des Graukeils korrigiert (Meßlösung im Lichtweg) und danach die der Meßblende (Vergleichslösung im Lichtweg). Erst dann wurde der neue Wert abgelesen.

Fehlerquellen. Unterschiedliche Lichtreflexion an den Filterflächen. Ergebnisse zu III 9.

Gruppe 9a.

$N = 25$.

Tabelle 15

Meßlösung	$\bar{z}_N$	s_N	V_N (%)
$CuSO_4$	47,96	0,019	0,040
Gruppe 9b. $N = 25$.			
$CuSO_4$	48,28	0,0084	0,017
K_2CrO_4	38,08	0,010	0,027

Zwischen den beiden Meßgruppen besteht ein sicherer Unterschied (s 9a/s 9b = 2,26). Bei Änderung der Filterstellung ist die Graukeilstellung zu überprüfen.

10. Meßreihe. Verdrehung des Filters um 180°.

Ausführung und Unterteilung wie bei III, 9.

Hier ergeben sich für jede Gruppe zwei Untergruppen, nämlich eine ($10a_N$, $10b_N$), bei der sich das Filter in Normalstellung (s. II, 8) befindet, eine zweite ($10a_V$, $10b_V$), bei der es um 180° verdreht ist.

Fehlerquellen wie bei III, 9.

Ergebnisse zu III, 10.

Für jede Untergruppe ist $N = 13$.

Tabelle 16

Meßlösung	$\bar{z}_N$	s_N	V_N (%)
$10\,a_N$ $CuSO_4$	47,98	0,014	0,028
$10\,a_V$ $CuSO_4$	47,88	0,039 (?)	0,081 (?)
$10\,b_N$ $CuSO_4$	48,18	0,010	0,021
$10\,b_V$ $CuSO_4$	48,18	0,0082	0,017

11. Meßreihe. Herausnehmen des Küvettenhalters und der Meßküvette.

Ausführung. Nach einer vollständigen Messung wurde der Küvettenhalter aus dem Wechsler und die Küvette mit der Meßlösung aus dem Halter genommen. Nach Wiedereinsetzung beider Teile wurde zunächst die Stellung des Graukeils kontrolliert (Nullabgleich f. d. Meßlösung), danach die Vergleichslösung gemessen; danach wieder Ausbau von Halter und Küvette usw.

Fehlerquellen: Hier treten die Fehlerquellen aus III. 1. III 2 *F*, III, 4 *F* und III, 5 auf.

Ergebnisse zu III, 11.

Tabelle 17

Meßlösung	$\bar{x}$	s_N	V_N (%)
K_2CrO_4	38,08	0,012	0,032

Zur Vervollständigung der vorstehend beschriebenen Messungen wurde in einigen Meßreihen das vollständige Meßverfahren — von der Einwaage der Substanz bis zur Ablesung des Meßwertes — statistisch geprüft. Als Meßbeispiel wählten wir die von W. Nielsch und H. Böltz[3] beschriebene Kupferbestimmung. Bei der Überprüfung der Arbeitsvorschrift ergab sich, daß die Menge der in der Lösung enthaltenen Salpetersäure von beträchtlichem Einfluß ist. Dies zeigen die Werte der nachfolgenden Tabelle 18, die an Lösungen mit 2,000 mg Cu/ml (als $CuSO_4$) bei 20° C gegen Cu-freie Blindlösungen in 2 cm-Küvetten gemessen wurden. Die Lösungen enthielten in 100 ml jeweils 15 ml konz. Schwefelsäure, außerdem die in der Tabelle angegebenen Salpetersäuremengen.

Tabelle 18

ml HNO_3 in 100 ml Lösung	D (%)
1	25,29
3	24,72
5	24,07
8	23,10
10	22,39

Auf Grund dieses Befundes wurde die Arbeitsvorschrift folgendermaßen standardisiert:

Das feinstgespänte Probenmaterial wird in einen 100 ml-Meßkolben in einer Menge eingewogen, die einem Cu-Gehalt von etwa 200 mg entspricht. Die Späne werden in genau 10,0 ml verdünnter Salpetersäure (1 : 1) gelöst. Nach dem Verkochen der nitrosen Gase wird die Lösung mit 15,0 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und fast bis zur Marke aufgefüllt. Dann bringt man sie auf Meßtemperatur und ergänzt das Volumen zu genau 100,0 ml. Die Durchlässigkeit der Lösungen wird im temperierten ELKO II-Photometer mit Filter S 75 E in 2 cm-Küvetten gegen reines Wasser gemessen.

Tabelle 19

$N = 12$

d (cm)	Nr. der Messung	$\bar{x}_N$	s_N	V_N (%)
2,000	1	24,44	0,0207	0,085
	2	24,45	0,0175	0,072
	3	24,45	0,0258	0,105
1,000	1	48,91	0,0181	0,037
	2	48,91	0,0209	0,043
	3	48.91	0,0148	0,030

Nach dieser Arbeitsvorschrift wurden 12 Kontrollmessungen mit Einwaagen von je 200,0 mg 99,99%igem Elektrolytkupfer durchgeführt.

Jede Lösung wurde je dreimal bei 21,0° C in 2 cm- und in 1 cm-Küvetten gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 19 (S. 176) dargestellt.

Für die Messungen mit 2 cm-Küvetten wurde der einfache Küvettenhalter, für die Messungen mit 1 cm-Küvetten der Küvettenhalter mit Feder benutzt. Die gefundenen Standardabweichungen sind von gleicher Größenordnung wie diejenigen etwa gleichwertiger früherer Meßreihen (III, 4; III, 7 und III, 8). Sie sind von diesen statistisch nicht mit Sicherheit zu unterscheiden.

B. Temperatureinfluß

Die im Hauptabschnitt A dargestellten Meßreihen haben gezeigt, daß die Sicherheit chemisch-photometrischer Konzentrationsbestimmungen bei geeigneter Standardisierung der Arbeitsbedingungen die durch das Gerät gegebenen Grenzen erreicht. Diese durch die Größe der zufälligen Schwankungen gezogenen Grenzen liegen so niedrig, daß die Genauigkeit auch für Präzisionsmessungen ausreichen dürfte. Daneben können aber infolge ungenügender Konstanz der äußeren Meßbedingungen, insbesondere der Temperatur, erhebliche Meßfehler auftreten, die stets systematischer Natur sind und deren Größe oftmals die der zufälligen Abweichungen übertrifft.

Temperaturfehler setzen sich im allgemeinen aus zwei Anteilen zusammen, nämlich

1. aus einer Änderung der Durchlässigkeit infolge thermischer Ausdehnung (bzw. Kontraktion) der Meßlösung. Dieser Effekt kommt einer Verdünnung (bzw. Konzentrationserhöhung) der Meßlösung gleich und ist bei wäßrigen Lösungen und bei vielen anderen Lösungsmitteln von etwa gleicher Größenordnung.

2. Temperaturänderungen bewirken außerdem Veränderungen in der Konzentration des zu messenden Chromophors, da dieser gewöhnlich in einem mehr oder minder temperaturabhängigen Gleichgewicht mit nicht oder anders absorbierenden Substanzformen steht. Dies kommt schematisch in der folgenden Gleichung zum Ausdruck:

$$\text{Chromophor A} \rightleftharpoons \text{Chromophor B} + \text{Wärme}.$$

In vielen Fällen überwiegt dieser „thermochemische" Fehleranteil den der „thermischen Volumenänderung". Praktisch ist nur die Summe beider Größen von Bedeutung. Sie ist eine für jedes Meßsystem spezifische Größe und muß deshalb im Einzelfall bestimmt werden. Die vorliegende Untersuchung beschränkt sich deshalb darauf, das Ausmaß solcher thermischer Abweichungen an einigen Beispielen zu demonstrieren, die in der nachstehenden Tab. 20 (S. 178 u. 179) zusammengestellt sind.

Bei diesen Messungen wurde ein temperierbarer Küvettenschacht benutzt. Die Temperaturen der Meßlösungen wurden über ein Mikro-Differentialthermoelement

Tabelle 20

Substanz, Konzentration und Lage des Absorptionsmaximums	Filter	Temperatur °C	Durchlässigkeit (%) = $J/J_o \cdot 100$	Temperaturkoeffizient der Durchlässigkeit $\frac{\Delta J}{J_o} \cdot 100/\Delta T$
$CuCl_2$ in H_2O 2,5 mg Cu/ml	S 75 E	22,2 23,4 25,8 27,0 28,4 29,5	40,09 39,99 39,67 39,57 39,42 39,30	— 0,11
$CuSO_4$ in H_2O 2,5 mg Cu/ml λ max = 810 mμ	S 75 E	19,5 22,2 25,0 27,8 28,7 31,6	41,62 41,21 40,92 40,59 40,43 40,18	— 0,12
$CoSO_4$ in H_2O 4 mg Co/ml λ max = 510 mμ	S 49 E	19,6 22,5 23,8 25,5 28,0 31.6	51,15 51,00 50,92 50,82 50,71 50,53	— 0,05
	S 53 E	18,8 22,0 23,0 24,4 25,6 26,2 28,8 32,2	55,32 55,02 54,82 54,68 54,49 54,42 54,13 53,75	— 0,12
$NiSO_4$ in H_2O 4 mg Ni/ml λ max ~ 395 mμ	S 38 E	20,2 22,8 24,5 28,0 32,3	52,03 51,88 51,75 51,60 51,42	— 0,05
$NiCl_2$ in H_2O 4 mg Ni/ml	S 38 E	20,0 22,8 23,0 27,2 30,5	51,78 51,65 51,62 51,43 51,32	— 0,04
K_2CrO_4 in 0,005 n NaOH 0,01 mg CrO_4—/ml λ max ~ 374 mμ	S 38 E	18,0 20,2 24,5 24,8 27,8 30,0	36,63 36,69 36,79 36,77 36,85 36,91	+ 0,02

Tabelle 20 (Fortsetzung)

Substanz, Konzentration und Lage des Absorptionsmaximums	Filter	Temperatur °C	Durchlässigkeit (%) = $J/J_o \cdot 100$	Temperaturkoeffizient der Durchlässigkeit $\frac{\Delta J}{J_o} \cdot 100/\Delta T$
$K_3[Fe(CN)_6]$ in H_2O	S 38 E	16,4 19,2 21,5 23,0 26,5 29,6	39,80 39,95 40,08 40,13 40,23 40,42	+ 0,05
Eisen(II)-komplex mit o-Phenanthrolin „Ferroin" in H_2O 1,5 μg Fe/ml λ max = 510 mμ	S 49 E	18,8 21,4 24,8 27,8 30,5	49,50 49,54 49,59 49,64 49,68	+ 0,015
	S 53 E	18,5 22,2 23,6 24,8 25,0 27,8 29,2	59,55 59,71 59,78 59,83 59,84 59,96 60,02	+ 0,044
Eisen(III)-komplex mit Nitrilotriessigsäure in H_2O	S 38 E	19,8 21,2 21,5 25,0 26,8	51,79 51,98 52,18 52,89 53,69	+ 0,27
Methylenblau in H_2O λ max = 662 mμ	J 66,6	20,6 25,6 27,0 30,2 25,6	41,36 41,33 41,35 41,34 41,31	± 0
	J 62	20,2 22,0 24,6 26,5 30,0	59,28 59,25 59,15 59,12 58,99	− 0,03

(Eisen-Konstantan), dessen eine Lötstelle in die Küvette eingeführt wurde (ohne Störung des Lichtweges), an den Meßwert eines von der Temperierflüssigkeit umströmten Präzisionsthermometers angeschlossen und so mit einer Genauigkeit von etwa ± 0,2° C bestimmt. Im übrigen wurden die im Hauptabschnitt A genannten Normalbedingungen eingehalten. Bei allen Messungen wurde der Küvettenhalter mit Feder benutzt.

Die in der letzten Spalte der Tab. 20 angegebenen Temperaturkoeffizienten, die natürlich konzentrationsabhängig sind, lassen erkennen,

Tabelle 21

Substanz	Menge und Konzentration	Bestimmungsverfahren	Meßbedingungen (Schichtdicke d, Temperatur T, Filter usw.)	Eichfaktor a*)	Anz. d. Bestimmgen. N	mittlerer Meßwert $\bar{x}_N$**)	V_D %	V_σ %
Cu	200 mg 2 mg/ml	photometrisch als $CuSO_4$	$d = 2{,}000$ cm; $T = 21°$ C Filter S 75 E	6,495	12	0,4891 (J/J_o)	0,043	0,06
Cu	40 mg 0,4 mg/ml	photometrisch mit Nitrilotriessigsäure***	$d = 1{,}000$ cm; $T = 22°$ C Filter S 72 E, $p_H = 4$	1,153	10	0,4423 (J/J_o)	0,068	0,085
Cu	200 mg	elektrolytisch	1,5%ige Schwefelsäure, 2,0 Volt	1,000	10	199,83 (mg)		0,095
Cu	100 mg	volumetrisch (jodometrisch)	0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung Stärke-Indicator	6,357	17	15,695 (ml $Na_2S_2O_3$-Lösg.)		0,082
Ni	200 mg 4 mg/ml	photometrisch als $NiSO_4$	$d = 1{,}000$ cm; $T = 22°$ C Filter S 38 E.	13,9	10	0,5147 (J/J_o)	0,045	0,068
Ni	201,5 mg	komplexometrisch mit Äthylendiamintetraessigsäure	0,1 n ÄDTE-Lösung	5,869	10	34,35 (ml ÄDTE-Lösung)		0,15****
Ni	50,2 mg	gravimetrisch mit Diacetyldioxim	Fällung aus schwach ammoniakalischer Lösung	0,2032	10	246,93 (mg)		0,066
Co	200 mg 4 mg/ml	photometrisch als $CoSO_4$	$d = 1{,}000$ cm; $T = 22°$ C Filter S 49 E	13,5	10	0,5028 (J/J_o)	0,026	0,038
Co	200,2 mg	komplexometrisch mit Äthylendiamintetraessigsäure	0,1 n ÄDTE-Lösung	5,894	10	33,98 (ml ÄDTE-Lösung)		0,19****

* Für photometrische Bestimmungen ist a durch die obenstehende Gleichung definiert; in allen anderen Fällen ist a gleich den bekannten stöchiometrischen Faktoren.

** Als mittlerer Meßwert ist immer derjenige durch Messung erhaltene Wert angegeben, aus welchem das gewünschte Resultat (Konzentration, Menge) durch Umrechnung mit a erhalten wird.

*** Bei dieser Methode ist auf genaue p_H-Konstanz zu achten; bei Abweichungen um 1 p_H-Einheit treten Fehler $> 1\%$ auf.

**** Die Ursache dieser relativ großen Fehler liegt in der Unschärfe der visuellen Endpunktserkennung.

daß in einzelnen Fällen Temperaturänderungen von 1° C größere Abweichungen hervorrufen als die zufälligen Schwankungen der Meßeinrichtung.

C. Vergleich photometrischer und chemischer Konzentrationsbestimmungen

In den beiden vorangehenden Abschnitten wurde gezeigt, unter welchen Bedingungen man bei photometrischen, routinemäßig ausgeführten Konzentrationsbestimmungen mit dem lichtelektrischen Photometer „ELKO II" die Leistungsgrenze des Gerätes erreichen kann. Abschließend sollen nun noch photometrische und chemische Bestimmungen hinsichtlich ihrer Zuverlässigkeit miteinander verglichen werden. Als Vergleichsmaßstab dienen dabei die aus genügend zahlreichen Messungen ermittelten Varianzen (= relativen Standardabweichungen) der Konzentrations- bzw. Mengenangaben. Bei den chemischen Verfahren ist im allgemeinen der Meßwert der gesuchten Größe (hier der Konzentration bzw. Menge) proportional; das gleiche gilt für die Varianzen. Das gleiche gilt für photometrische Messungen, wenn man als Meßwert die Extinktion benutzt. Liest man aber — wie im vorliegenden Falle — als Meßwert am Gerät die Durchlässigkeit ab, so ist deren Varianz V_D nicht linear mit der Varianz V_C der gesuchten Konzentrationswerte verknüpft. Man muß deshalb die Varianz V_D über die Eichfunktion des Meßverfahrens, $E = 1/a \cdot C$, in V_C umrechnen. Das geschieht mit Hilfe der Gleichung

$$V_C = a \cdot 0{,}434 \cdot \frac{V_D}{C},$$

worin a die reziproke Steilheit der photometrischen Eichfunktion, C die Konzentration der zu bestimmenden Substanz ist.

Die so ermittelten Werte für V_C sind in der Tab. 21 denjenigen für verschiedene chemische Bestimmungsverfahren gegenübergestellt.

Zusammenfassung

Wir haben in der vorstehenden Abhandlung zu zeigen versucht, in welcher Weise die Zuverlässigkeit photometrischer Meßeinrichtungen und Meßverfahren zu prüfen ist. Im vorliegenden Fall — beim lichtelektrischen Photometer ELKO II — hat die statistische Prüfung sämtlicher Arbeitsgänge ergeben, daß der Apparatefehler nicht größer ist als der zufällige Fehler bei klassischen chemischen Bestimmungsverfahren. Es ist demnach möglich, mit Hilfe photometrischer Messungen auch bei größeren Substanzmengen zu ebenso genauen und zuverlässigen Resultaten zu gelangen wie mit klassischen Verfahren. Statistisch überprüft und verglichen wurden beim Kupfer die photometrischen Bestimmungen mit Nitrilotriessigsäure und als Kupfersulfat

mit der volumetrischen (Natriumthiosulfat) und der elektrolytischen Bestimmung, Nickel wurde photometrisch als Nickelsulfat, komplexometrisch mit Äthylendiamintetraessigsäure und gravimetrisch nach der klassischen Methode mit Diacetyldioxim bestimmt, für Kobalt wurden die photometrischen Bestimmungen als Kobaltsulfat und das titrimetrische Verfahren mit Äthylendiamintetraessigsäure zum Vergleich herangezogen. In allen Fällen waren die optischen Verfahren den üblichen Bestimmungsmethoden mindestens gleichwertig (s. Tab. 21, S. 180). Die bei dieser Prüfung angewandten Grundsätze gelten natürlich auch für entsprechende Untersuchungen an anderen Geräten. Über solche Untersuchungen wird zu einem späteren Zeitpunkt von uns berichtet werden.

Literatur

[1] Hansen, G.: Optik 8, 251 (1951). — [2] Kaiser, H., u. H. Specker: diese Z. **149**, 46 (1956). — [3] Nielsch, W., u. G. Böltz: diese Z. **141**, 321 (1954).

Professor Dr. Hermann Specker, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover

Über die Beständigkeit wäßriger alkalischer Dithiollösungen

Von

Helmut Bode und Günter Schaaff

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 6. August 1957)

Schon von Clark[5a,b], der zuerst auf die Anwendbarkeit des Dithiols bei der anorganisch-chemischen Analyse aufmerksam machte, wurde darauf hingewiesen, daß Lösungen dieses Reagenses nur begrenzte Haltbarkeit besitzen. Besonders störend ist die große Empfindlichkeit des Dithiols gegen Oxydationsmittel, darunter auch Luftsauerstoff. Man setzt deshalb Dithiollösungen nach dem Vorschlag von Clark häufig Thioglykolsäure zu, um das Reagens gegen oxydative Zersetzung zu schützen. Über die Haltbarkeit von Dithiollösungen findet man in der Literatur unterschiedliche Angaben. Einige Autoren bereiten die Lösung täglich[13,11,17]; man findet aber auch Angaben, wonach Dithiollösungen bei Aufbewahrung im Kühlschrank wesentlich länger (1 Woche oder 3 Monate)[1,4,6,7,16,18] verwendbar bleiben.

Um festzustellen, unter welchen, beim Arbeiten im analytischen Laboratorium leicht realisierbaren Bedingungen eine ausreichende Haltbarkeit der Reagenslösungen gewährleistet ist, führten wir eine Reihe von Versuchen durch.

A. Bestimmungsverfahren

Wir wandten zwei voneinander unabhängige Verfahren an, mit deren Hilfe wir versuchten, das Fortschreiten der Zersetzung des Dithiols messend zu verfolgen.

1. Bestimmung von Dithiol mit Zinnlösung (Zinnverfahren)

Zinn gibt bekanntlich mit Dithiol einen schwer löslichen intensiv rot gefärbten Niederschlag, der vielfach zur quantitativen photometrischen Zinnbestimmung verwendet wird[5b,6,8,11,15,16,17,20,21,22,24,25]. Durch Zugeben von Schutzkolloiden wird dabei ein Ausflocken des Niederschlages verhindert [5b,6,7,12,15,16,18,20,24,25]. Wir versuchten, diese Reaktion dadurch zur quantitativen photometrischen Dithiolbestimmung zu verwenden, daß wir einen Überschuß an Zinnlösung einsetzten. Unter Modifizierung der von FARNSWORTH und PEKOLA[7] einerseits und von ONISHI und SANDELL[16] andererseits gegebenen Arbeitsvorschriften für die Zinnbestimmung arbeiteten wir schließlich folgendermaßen:

Reagentien:

1. Ungefähr 3 m Schwefelsäure, Mischung von 150 ml H_2SO_4 (D 1,84) und 850 ml Wasser.

2. Zinnlösung. Die Arbeitslösung enthielt 40 μg Sn/ml und wurde jeweils kurz vor Gebrauch durch Verdünnen einer Zinn-Stammlösung bereitet, die 1,0 mg Sn/ml in 2,5 n Salzsäure enthielt. Die Arbeitslösung war 0,1 n salzsauer.

3. 80%ige wäßrige Thioglykolsäurelösung.

4. Texaponlösung, 10 g Texapon K 12 der Firma Dehydag wurden mit Wasser zu 100 ml gelöst*.

5. Dithiollösung A (thioglykolsäurefrei), 0,2 g Dithiol (Merck) wurden mit 0,2 n Natronlauge zu 100 ml gelöst.

6. Dithiollösung B (thioglykolsäurehaltig), 0,2 g Dithiol (Merck) und 0,5 ml 80%ige Thioglykolsäurelösung wurden mit 0,2 n Natronlauge zu 100 ml gelöst.

Arbeitsvorschrift. In einen 50 ml-Meßkolben werden in der nachstehenden Reihenfolge hineingegeben: 15 ml Wasser, 5 Tropfen (0,08 ml) Texaponlösung, abgemessene Mengen Dithiollösung (A oder B), 0,1 ml Thioglykolsäurelösung und 10 ml 3 m Schwefelsäure. Dabei wird vor jedem Zusatz der nächsten Lösung gut durchgemischt. Unter Umschwenken werden nun 20 ml Zinnlösung zugegeben. Man schüttelt 1 min, setzt weitere 0,5 ml Texaponlösung zu, füllt mit Wasser zur Marke auf und schüttelt erneut 1 min. Die Extinktion der so erhaltenen Lösung wird unverzüglich in 1 cm-Küvetten gegen Wasser als Vergleichslösung gemessen.

* Texapon K 12 und eine Anzahl weiterer oberflächenaktiver Substanzen wurden uns freundlicherweise von der Firma Dehydag zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Texapon K 12 ist ein hochprozentiges Na-Laurylsulfat. Nach Angabe der Herstellerfirma enthält es 91,5% Fettalkoholsulfat, 1% unsulfatierte Anteile, 6,5% anorganische Salze (Na_2SO_4, NaCl) und 1,3% Wasser.

Die so erhaltenen Lösungen sind klar durchsichtig und rosa bis rot gefärbt. Ihre Absorptionsspektren entsprechen vollkommen den Absorptionsspektren der mit einem Dithiolüberschuß erhaltenen Lösungen der Zinn-Dithiol-Verbindung, wie sie von Ovenston u. Kenyon[17] und anderen beschrieben sind.

Beim Arbeiten mit praktisch unzersetzten Dithiollösungen bleiben die Extinktionen wenigstens 1 Std lang konstant, um dann allmählich anzusteigen (z. B. im Verlauf weiterer 4 Std um etwa 4%, gemessen im Absorptionsmaximum bei 530 mμ). Führt man die Extinktionsmessungen innerhalb 1 Std nach Anstellen der Reaktion mit jeweils bekannten Dithiolmengen durch, so erhält man als Eichkurve eine Gerade.

Beim Arbeiten mit teilweise zersetzten Lösungen nehmen die Extinktionen, unmittelbar nach Durchführung der Reaktion beginnend, zunächst fortwährend zu. Geschwindigkeit und Ausmaß des Anstieges sind je nach dem Zersetzungsgrad der Lösung unterschiedlich. Nach ein oder mehreren Stunden werden die Lösungen trüb. Extinktionsmessungen sind dann natürlich nicht mehr sinnvoll. Um festzustellen, ob ein auswertbarer Zusammenhang zwischen vorgegebener Dithiolmenge und gemessener Extinktion besteht, maßen wir die Extinktionen in Abständen von 5 zu 5 min bei 530 mμ und extrapolierten diese Werte auf den Zeitpunkt des Zusatzes der Zinnlösung. Zwischen den in dieser Weise durch Extrapolation erhaltenen Anfangsextinktionen und den jeweils zugegebenen Volumina teilweise zersetzter Dithiollösungen wurde ebenfalls ein linearer Zusammenhang gefunden. Diese bei teilweise zersetzten Lösungen beobachtete Zunahme der Extinktion mit der Zeit hat mindestens zwei Ursachen. Einmal spielt eine sich allmählich ausbildende farblose Trübung eine Rolle. Bei der oben angegebenen Arbeitsweise wird ihr Einfluß aber erst längere Zeit nach Durchführung der Reaktion merklich; ändert man hingegen bei der Bestimmung die Reihenfolge, in der die verschiedenen Lösungen gemischt werden derart ab, daß man zunächst Schwefelsäure in den Meßkolben hineingibt und die Dithiollösung zu der sauren Lösung hinzufügt, so tritt diese Trübung sofort auf. Unmittelbar nach Durchführung der Reaktion ist es besonders die Zunahme der Rotfärbung mit der Zeit, die das Ansteigen der Extinktionswerte bedingt. Weitgehend zersetzte Dithiollösungen bleiben beim Zugeben der Zinnlösung zunächst mehrere Minuten völlig farblos und beginnen erst dann sich langsam zunehmend rosa zu färben. Dabei ist die Zeit, die bis zum Beginn der Rosafärbung vergeht, um so länger, je mehr die betreffende Dithiollösung dem Einfluß von Luftsauerstoff ausgesetzt gewesen ist. Diese Erscheinung ist wohl so zu verstehen, daß Oxydationsprodukte des Dithiols in gewissem Umfang durch die zugegebenen Reduktionsmittel (Sn^{II} und Thioglykolsäure) wieder reduziert werden, wonach dann das entstandene Dithiol mit überschüssigem Zinn(II) reagiert.

Aus den im Vorstehenden kurz geschilderten Versuchsergebnissen darf man wohl schließen, daß das Zinnverfahren beim Vorliegen praktisch unzersetzter Dithiollösungen zur exakten quantitativen Bestimmung

des Dithiols geeignet ist. Andererseits erscheint es auch unter Berücksichtigung der durchgeführten Extrapolation der Extinktionswerte nicht ganz sicher, daß man mit dieser Methode bei teilweise zersetzten Reagenslösungen exakt diejenige Dithiolmenge ermitteln kann, die im Zeitpunkt der Bestimmung noch nicht zersetzt ist. Zu Vergleichsmessungen wird man das Zinnverfahren aber auch hier zweifellos anwenden können.

2. Bestimmung von Dithiol mit Manganacetat und Pyridin (Mangan-Pyridin-Verfahren)

Mischt man isopropanolische Lösungen von Verbindungen, die vicinale Mercaptogruppen enthalten, mit Pyridin und wäßriger Manganacetatlösung, so erhält man nach ROSENBLATT und JEAN[19] charakteristische Färbungen. Diese lassen sich trotz ihrer geringen Beständigkeit zur quantitativen Bestimmung von Stoffen der genannten Verbindungsklasse, darunter auch Dithiol, ausnutzen. Um befriedigende Genauigkeiten zu erhalten, müssen allerdings die Versuchsbedingungen sehr genau reproduziert werden, wobei besonders die Zeit, die man zwischen dem Augenblick des Mischens von Reagentien und Probe und der Extinktionsmessung verstreichen läßt, wesentlich ist. Diese kann zwischen 1 und 5 min betragen.

Zunächst prüften wir das Verhalten isopropanolischer Lösungen von Dithiol bzw. von Thioglykolsäure unter den von ROSENBLATT und JEAN angegebenen Reaktionsbedingungen. Mit Dithiol erhielten wir braunrote Lösungen, deren Eigenschaften in jeder Beziehung mit den von den genannten Autoren für das 2,3-Dimercapto-1-propanol gemachten Angaben übereinstimmen. Um das Verhalten von Thioglykolsäure allein unter den Bedingungen der Reaktion zu prüfen, wandten wir das 100fache derjenigen Thioglykolsäuremenge an, die bei den späteren Versuchen neben Dithiol vorliegen konnte. Wir erhielten ebenfalls braunrote Lösungen, deren Extinktionen, gemessen bei 550 mμ (Absorptionsmaximum der mit Dithiol oder 2,3-Dimercapto-1-propanol erhaltenen Lösungen), 1 min nach dem Mischen von Reagentien und Probe etwa 0,36, 4 min nach dem Mischen nur noch etwa 0,03 betrugen. Danach sollte die durch Thioglykolsäure allein bedingte Färbung bei den späteren Versuchen die für das Dithiol erhaltenen Werte nicht verfälschen.

Für die Bestimmung des Dithiols in wäßrigen alkalischen Lösungen änderten wir die Zusammensetzung des von ROSENBLATT und JEAN angegebenen Pyridin-Isopropanol-Manganacetat-Gemisches, um so dem Wasser- und Alkaligehalt dieser Lösungen Rechnung zu tragen. Wir arbeiteten wie folgt:

Reagentien:

1. Pyridin.
2. Isopropanol.
3. Manganacetatlösung, 0,26 m an Manganacetat und 2,0 m an Essigsäure.

4. Dithiollösungen A und B, wie unter 5. und 6. beim Zinnverfahren angegeben. Diese Lösungen wurden mit Natronlauge bzw. thioglykolsäurehaltiger Natronlauge nach Bedarf derart verdünnt, daß nur der Dithiolgehalt geändert wurde.

Arbeitsvorschrift. 4 ml Pyridin, 1 ml Isopropanol und 0,5 ml Manganacetatlösung werden gemischt. Dann wird 0,5 ml Dithiollösung zugegeben und wiederum durchgemischt. Die Extinktion der erhaltenen Lösung wird 1, 2, 3, 4 und 5 min nach der Zugabe der Dithiollösung in 1,00 cm-Küvetten bei 550 mμ gegen eine Mischung von 4 ml Pyridin, 1 ml Isopropanol und 1 ml Wasser als Vergleichslösung gemessen.

Beim Arbeiten ohne Thioglykolsäure unterschieden sich die so erhaltenen Lösungen nur durch einen gewissen Gehalt an Natriumacetat von der Zusammensetzung, wie sie von Rosenblatt u. Jean für die Bestimmung von Substanzen mit zwei vicinalen Mercaptogruppen vorgeschlagen wurde. Dieser Natriumacetatgehalt ist ohne erkennbaren Einfluß auf die Reaktion. Mit 0,5 ml frisch bereiteter Dithiollösung A wurden folgende Extinktionen gemessen:

Zeit in Minuten:	1	2	3	4	5
Extinktion bei 550 mμ:	0,555	0,550	0,545	0,540	0,538

Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den jeweils nach einer bestimmten Zeit gemessenen Extinktionen und den angewandten Dithiolmengen. Die Streuung der Meßwerte betrug bei Extinktionen $> 0{,}2$ maximal 6% des jeweiligen Wertes. Bei den späteren Versuchen zur Beständigkeit thioglykolsäurefreier Dithiollösungen werteten wir stets die nach 1 min erhaltenen Extinktionen aus. Die Abnahme der Extinktion wurde jedoch immer über wenigstens 5 min hinweg verfolgt, um durch ungewöhnlich schnelles oder langsames Absinken auf irgendwelche Unregelmäßigkeiten aufmerksam zu werden, zumal ein Vergleich der Absorptionsspektren wegen der Unbeständigkeit der Färbungen nicht möglich war.

Man darf sagen, daß das Verfahren zur quantitativen Dithiolbestimmung in Lösungen geeignet ist, die praktisch nur unzersetztes Dithiol enthalten. Auf die beim Arbeiten mit teilweise zersetzten Lösungen vorliegenden Verhältnisse wird später einzugehen sein.

Bei dem Versuch, das Verfahren auf thioglykolsäurehaltige Dithiollösungen anzuwenden, haben wir ebenfalls rotbraune Lösungen erhalten, die sich aber in ihren Eigenschaften von den thioglykolsäurefreien Dithiollösungen unterscheiden. Das zeigt sich einmal in den Absolutwerten, dann aber auch in der anders gearteten Zeitabhängigkeit der gemessenen Extinktionen (siehe Tab. 1). Ferner hat das Absorptionsspektrum eine vollkommen andere Form. Offensichtlich greifen sowohl Thioglykolsäure als auch die Zersetzungsprodukte von Thioglykolsäure und Dithiol in das Reaktionsgeschehen ein. Man findet aber ebenfalls einen linearen Zusammenhang zwischen der angewandten Dithiolmenge und der gemessenen Extinktion, wenn man unterschiedliche Verdünnungen der Dithiollösung B anwendet und jeweils 3 min nach dem Zugeben der Dithiollösung mißt.

Wie besondere Versuche an mehr oder weniger weitgehend zersetzten thioglykolsäurehaltigen Dithiollösungen zeigten, ändert sich der Charakter der Reaktion mit zunehmender Zersetzung, erkenntlich daran, daß

nunmehr das Ansteigen der Extinktionen während der 2. und 3. min nach dem Mischen immer schwächer wird, bis schließlich die Extinktion mit der Zeit monoton abnimmt.

Nach diesen Ergebnissen ist es nicht möglich, Dithiol bei Anwesenheit von Thioglykolsäure mit dem Mangan-Pyridin-Verfahren zu bestimmen. Auch für Vergleichsmessungen darf man das Verfahren nur mit einem

Tabelle 1. *Zeitabhängigkeit der nach dem Mangan-Pyridin-Verfahren gefundenen Extinktionen bei unzersetzten und zersetzten thioglykolsäurehaltigen Dithiollösungen*
Angewandt: je 0,5 ml Dithiollösung B, 4 ml Pyridin, 1 ml Isopropanol, 0,5 ml Manganacetatlösung, Küvetten 1,00 cm

Aufbewahrungszeit Std	Messung nach min				
	1	2	3	4	5
2	0,980	1,045	1,055	1,040	1,030
27	0.850	0,878	0,878	0,858	0,837
98	0,452	0,365	0,304	0,290	0,284
148	0,200	0,113	0,086	0,078	0,074
198	0,151	0,088	0,058	0,048	0,043
268	0,093	—	0,064	0,060	0,057

gewissen Vorbehalt anwenden. Es gestattet aber auf alle Fälle zu erkennen, ob in einer thioglykolsäurehaltigen Dithiollösung überhaupt eine Zersetzung eingetreten ist. Ferner darf man wohl, wenigstens solange die gemessenen Extinktionen bis zur 3. min zunehmen, um dann wieder abzusinken, aus den erhaltenen Extinktionen auf das Ausmaß der bis zum Zeitpunkt der Probenahme eingetretenen Zersetzung schließen.

Wie aus der Beschreibung der beiden Verfahren zur Genüge hervorgeht, ist keines von ihnen sonderlich exakt, soweit es sich um die Untersuchung teilweise zersetzter Dithiollösungen handelt. Wegen des völlig verschiedenen Chemismus, der beiden Verfahren zugrunde liegt, darf man aber wohl annehmen, daß Fehler, die in der Natur des einen Verfahrens liegen, beim anderen Verfahren nicht in gleicher Weise auftreten werden. Wir haben deshalb beide Verfahren nebeneinander angewendet. Die Ergebnisse, die wir dabei erhalten haben, sind im folgenden mitgeteilt. Sie decken sich in dem Bereich, in dem die Zersetzung noch nicht zu weit fortgeschritten ist, so gut, daß wir von einer getrennten Wiedergabe der nach den beiden Verfahren erhaltenen Ergebnisse absehen können. Aus diesem Grunde glauben wir auch, daß die von uns für die Haltbarkeit von Dithiollösungen gefundenen Daten die Verhältnisse immerhin so genau wiedergeben, wie es notwendig ist, um zu beurteilen, wie alt eine unter bestimmten Bedingungen aufbewahrte Dithiollösung sein darf, wenn man sie noch ohne Bedenken für die Zwecke der quantitativen Analyse anwenden will.

B. Untersuchungen über die Zersetzung von Dithiollösungen

1. Thioglykolsäurefreie Dithiollösungen

Bei der oxydativen Zersetzung von Dithiol bilden sich wahrscheinlich, wenigstens teilweise, Verbindungen mit -S-S-Brücken. Diese Annahme wird durch Untersuchungen über das Verhalten ähnlicher Verbindungen gestützt[10]. Wenn die Zersetzung wäßriger alkalischer oder auch isopropanolischer Dithiollösungen bis zu einem gewissen Grade fortgeschritten ist, scheidet sich ein gelblichweißer, nicht erkennbar kristalliner Niederschlag aus. Die im folgenden beschriebenen Versuche beziehen sich auf das Verhalten von Dithiollösungen für den Zeitraum von ihrer Herstellung bis zum Ausfallen dieses Niederschlages.

Die Lösungen, die untersucht wurden, enthielten 0,20 g Dithiol in 100 ml 0,2 n Natronlauge gelöst, zum Teil wurden diesen Lösungen kleine Mengen verdünnter $CuCl_2$- bzw. $FeCl_3$-Lösungen zugesetzt. Unverzüglich nach der Bereitung wurden etwa 25 ml dieser Lösungen in Fläschchen von etwa 50 ml Inhalt gebracht. Diese wurden teils sofort mit Gummistopfen luftdicht verschlossen; die Flüssigkeit befand sich also hier unter abgesperrter Luft. Andere Fläschchen wurden hingegen vor dem Verschließen mit einem Gas gründlich ausgespült, dann ebenfalls luftdicht verschlossen und so unter Schutzgas aufbewahrt. Als Schutzgase wurden verwendet: ungereinigter Stickstoff (enthaltend etwa 4% O_2), doppelt gereinigter Stickstoff (enthaltend weniger als 0,1% O_2), und Wasserstoff. Die Flaschen wurden dann gegen Licht geschützt entweder im Eisschrank (etwa 0° C) oder bei Zimmertemperatur (etwa 20° C) aufbewahrt.

In gemessenen Zeitabständen wurden aliquote Teile dieser Lösungen abpipettiert und sowohl nach dem Mangan-Pyridin-Verfahren als auch nach der Zinnmethode untersucht. Die nicht mit Schutzgas beschickten Flaschen wurden an der Luft geöffnet und nach Entnahme der Probe ohne weiteres sofort wieder verschlossen. Bei den unter Schutzgas aufbewahrten Lösungen geschah das Entnehmen der Probe zwar ebenfalls ohne besondere Vorkehrungen nach Öffnen an der Luft, doch wurde der Gasraum in der Flasche unverzüglich nach der Probenahme jedesmal wieder gründlich mit dem betreffenden Schutzgas ausgespült, ehe die Flaschen verschlossen wurden. Die bei etwa 0° C aufbewahrten Probeflaschen standen während dieser Operationen in Eiswasser. Es kann natürlich bei dieser Arbeitsweise kein vollkommenes Fernhalten der Luft von den Dithiollösungen gewährleistet werden, doch wurde hierauf bewußt verzichtet, weil angestrebt wurde, Bedingungen zu schaffen, die sich beim praktischen analytischen Arbeiten mit Dithiol leicht realisieren lassen.

Mit dem Mangan-Pyridin-Verfahren wurden bei frisch bereiteten Lösungen, in denen sicher noch keine merkliche Zersetzung des Dithiols stattgefunden hatte, bei 550 mμ und mit 1,00 cm-Küvetten Extinktionen

nahe bei 0,55 erhalten. Mit fortschreitender Zersetzung nahmen die Extinktionen ab (siehe Abb. 1, S. 190). Kurz vor dem Auftreten einer Trübung lagen die Werte zwischen 0,25 und 0,30. Von dem Zeitpunkt an, wo ein merklicher Niederschlag ausgefallen war, wurden keine Messungen mehr durchgeführt.

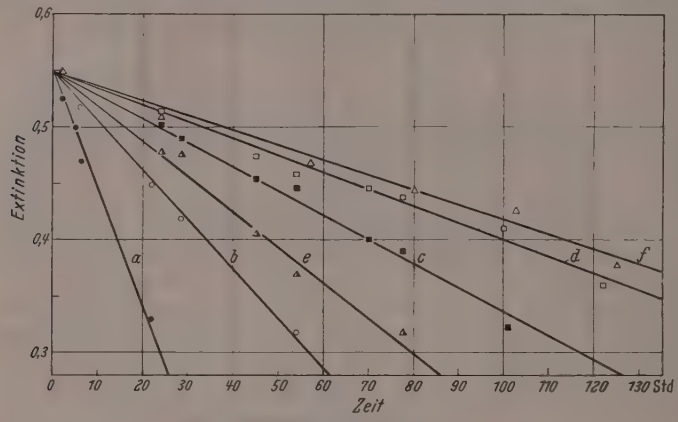
Bei der Anwendung des Zinnverfahrens auf frisch bereitete Dithiollösungen wurden bei 530 mμ und mit 1 cm Küvetten Extinktionen nahe bei 0,30 gemessen. Sofern die Extinktion der Lösung nicht über wenigstens 30 min konstant blieb, sondern anstieg, was bei mehr oder weniger zersetzten Lösungen der Fall war (siehe Abschnitt A. 1), wurden die in Abständen von jeweils 5 min gemessenen Extinktionen auf den Zeitpunkt des Zugebens der Zinnlösung extrapoliert und diese durch Extrapolation erhaltenen Werte zur Kennzeichnung der eingetretenen Zersetzung benutzt. Wenn die Dithiollösung kurz vor dem Abscheiden des erwähnten gelblich weißen Niederschlages stand, blieben die als Probe genommenen Anteile nach Zusatz der Zinnlösung zunächst vollkommen klar und farblos. Erst nach einigen Minuten begannen sie sich rosa zu färben. Diese Beobachtung legt, entsprechend dem unter A. 1. Ausgeführten, die Annahme nahe, daß das Dithiol zu diesem Zeitpunkte bereits praktisch vollständig zersetzt ist.

Hierzu scheint zunächst im Widerspruch zu stehen, daß bei Lösungen, die mit dem Zinnverfahren keine sofort auftretende Rosafärbung mehr geben, nach der Mangan-Pyridin-Methode noch eine Extinktion von fast der Hälfte derjenigen gemessen wird, wie man sie bei unzersetzten Dithiollösungen findet. Man darf aber das Mangan-Pyridin-Verfahren zweifellos nicht als spezifisch für Stoffe mit zwei vicinalen Mercaptogruppen ansehen. Das geht schon daraus hervor, daß auch Thioglykolsäure und zwar sowohl für sich allein, als auch im Gemisch mit Dithiol unter den Bedingungen der Reaktion zum Auftreten charakteristischer Färbungen Anlaß gibt. Es erscheint daher gerechtfertigt, eine Reaktion irgendwelcher Zersetzungsprodukte des Dithiols mit Manganacetat, Pyridin und Isopropanol als Ursache für die bei Anwendung des Mangan-Pyridin-Verfahrens auf weitgehend zersetzte Dithiollösungen auftretenden Färbungen anzunehmen.

Die Ergebnisse verschiedener Versuchsreihen sind in den Abb. 1 und 2 (S. 190) dargestellt. Sie lassen erkennen, daß die Haltbarkeit von Dithiollösungen von verschiedenen Faktoren abhängt.

a) Der Einfluß von Sauerstoff. Wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, nimmt die Haltbarkeit der Dithiollösungen mit zunehmendem Sauerstoffgehalt der Gasphase über der Reagenslösung ab. Es sei daran erinnert, daß bei der Handhabung der Lösungen ein Zutritt von Luft in keinem Falle völlig ausgeschlossen wurde. Man würde ohne Zweifel eine beträchtlich größere Haltbarkeit wäßriger alkalischer Dithiollösungen finden, wenn von der Bereitung der Lösungen an jeglicher Zutritt von Sauerstoff vermieden würde. Die bei Verwendung von gereinigtem Stickstoff einerseits und Wasserstoff andererseits als Schutzgas gefundenen unterschiedlichen Haltbarkeiten sind leicht so zu erklären, daß bei der geringeren Dichte des

letzteren hier während des Abnehmens der Proben mehr Luft in die Flasche eingetreten ist, als bei Verwendung des spezifisch schwereren Stickstoffs.

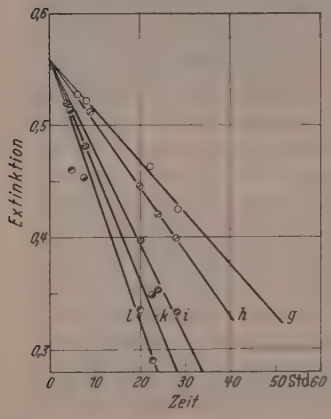


Aufbewahrungsbedingungen

a • Unter Luft bei ~ 20° C; d □ Unter Wasserstoff bei ~ 0° C;
b ○ Unter Luft bei ~ 0° C; e ▲ Unter Stickstoff (mit ~ 4% O_2) bei ~ 0° C;
c ■ Unter Wasserstoff bei ~ 20° C; f △ Unter Stickstoff (mit < 0,1% O_2) bei ~ 0° C

Abb. 1. Zersetzung thioglykolsäurefreier Dithiollösungen unter verschiedenen Aufbewahrungsbedingungen

Zur Kontrolle der mit dem Mangan-Pyridin-Verfahren erhaltenen Ergebnisse, die in Abb. 1 dargestellt sind, wurden analoge Versuchsreihen durchgeführt, bei denen die fortschreitende Zersetzung mit Hilfe der Zinnmethode verfolgt wurde. Hierbei wurden die in Abb. 1 dargestellten Befunde zunächst qualitativ bestätigt. Darüberhinaus wird innerhalb der Fehlerbreite beider Verfahren auch quantitative Übereinstimmung erzielt, wenn man annimmt, daß das Dithiol praktisch vollkommen zersetzt ist, wenn einmal nach dem Mangan-Pyridin-Verfahren eine Extinktion von etwa 0,28 gefunden wird und zum anderen bei der Zinnmethode die Rosafärbung nach Zusatz der Zinnlösung zunächst ausbleibt.



Zugesetzte Schwermetallmenge

g ○ Kein Zusatz k ● 0,25 μg Cu/ml;
h ⊘ 0,5 μg Fe/ml; l ⊙ 0,5 μg Cu/ml.
i ⊙ 1,0 μg Fe/ml;

Abb. 2. Zersetzung thioglykolsäurefreier Dithiollösungen bei Anwesenheit von Eisen und Kupfer, Aufbewahrung unter Luft bei ~ 0° C

b) Der Einfluß der Temperatur. Der reaktionsbeschleunigende Einfluß einer Temperaturerhöhung ist bei Betrachtung von Abb. 1 offensichtlich. Nimmt man die Neigung der Zersetzungskurven als Maß für die Geschwindigkeit der Zersetzung, so findet man, daß diese bei etwa 20° C ungefähr doppelt so schnell verläuft als bei 0° C. Dieses Verhältnis wird sowohl nach der Mangan-Pyridinmethode als auch nach der Zinnmethode gefunden.

c) Der Einfluß von Schwermetallsalzen. Der Einfluß schon spurenhafter Verunreinigungen durch Schwermetallsalze auf die Oxydationsgeschwindigkeit gelöster, SH-Gruppen enthaltender Verbindungen, z. B. Cystein, ist seit langem bekannt und vielfach eingehend untersucht worden (z. B.[23]). Barron, Miller und Kalnitzky[2] fanden für das 2,3-Dimercapto-1-propanol, daß $FeCl_3$ bzw. $CuCl_2$ die Zeit bis zur Oxydation der Hälfte des Ausgangsproduktes auf mehr als die Hälfte bzw. auf etwa ein Achtel herabsetzen, daß hingegen Mn-, Ni-, und Co-Sulfat ohne Einfluß sind.

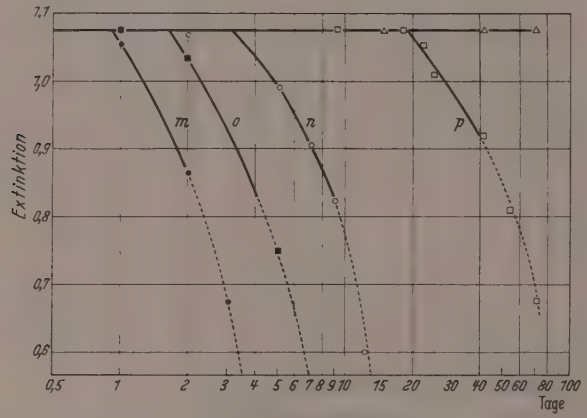
Beim Dithiol sind ähnliche Verhältnisse zu erwarten. Wie Abb. 2 zeigt, ist auch hier der beschleunigende Einfluß von Kupfer größer als der einer entsprechenden Eisenmenge. Ferner sieht man, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit auch von der Menge des zugesetzten Schwermetallsalzes abhängig ist.

d) Das Verhalten teilweise zersetzten Dithiols. Bei einigen Versuchen zu den Abschnitten 1—3, über deren Ergebnisse im einzelnen nicht berichtet werden soll, war aufgefallen, daß wäßrige alkalische Dithiollösungen sich gelegentlich wesentlich schneller zersetzen, als es aus Abb. 1 und 2 hervorgeht. Es stellte sich heraus, daß in diesen Fällen zur Bereitung der Lösungen Proben des Reagenses verwendet worden waren, die sich bei längerem Lagern als Festsubstanz in geöffneter Ampulle unter ungereinigtem Stickstoff schon merklich zersetzt hatten. Bei solchen Lösungen spielten zwar Sauerstoff, Temperatur und Schwermetallspuren qualitativ die gleiche Rolle wie bei Lösungen, die aus praktisch unzersetztem Dithiol hergestellt worden waren, nur waren die gefundenen Zersetzungsgeschwindigkeiten beträchtlich größer. Man kann danach vermuten, daß die Zersetzung des Dithiols in wäßrigen alkalischen Lösungen durch Zersetzungsprodukte, die bei der Lagerung des festen Stoffes entstanden sind, katalytisch beschleunigt wird. Diese Annahme wird durch Arbeiten von Harrison[9] gestützt, der fand, daß metallfreie Dithiodiglykolsäure die Oxydation von Cystein, Glutathion und Thioglykolsäure beschleunigt.

2. Thioglykolsäurehaltige Dithiollösungen

Thioglykolsäurehaltige Dithiollösungen bleiben beim Stehen unter Luft in einer verschlossenen Flasche wesentlich längere Zeit farblos und ungetrübt als thioglykolsäurefreie. Nach einiger Zeit werden sie gelb und

scheiden schließlich hellgelbe Kristalle aus. Ein weißlich gelber, nicht erkennbar kristalliner Niederschlag, wie er bei thioglykolsäurefreien Lösungen im Laufe der oxydativen Zersetzung beobachtet wird, tritt hier nicht auf. Zweifellos bilden sich in beiden Fällen unterschiedliche Verbindungen. Man kann das auch durch Analogieschluß aus Ergebnissen von Harrison[9] folgern, der zeigte, daß in Anwesenheit von Dithiodiglykolsäure bei der Oxydation von Cystein kein Cystin ausfällt, wie



Aufbewahrungsbedingungen

m • Unter Luft bei ~ 20° C; *p* □ Unter Wasserstoff bei ~ 0° C;
n ○ Unter Luft bei ~ 0° C; *q* △ Unter Stickstoff (mit < 0,1% O_2) bei ~ 0° C.
o ■ Unter Wasserstoff bei ~ 20° C;

Abb. 3. Zersetzung thioglykolsäurehaltiger Dithiollösungen unter verschiedenen Aufbewahrungsbedingungen

das bei der Oxydation von Cystein allein der Fall sein würde. Dithiodiglykolsäure wird aber bei der Oxydation von Dithiollösungen, die Thioglykolsäure im Überschuß enthalten, zweifellos entstehen.

Die Dithiollösungen, deren Haltbarkeit unter verschiedenen Aufbewahrungsbedingungen geprüft wurde, wurden wie folgt hergestellt: 0,20 g Dithiol und 0,50 ml handelsübliche 80%ige Thioglykolsäurelösung wurden in 20 ml 1 n Natronlauge gelöst. Dann wurde mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Im übrigen wurde mit ihnen in gleicher Weise verfahren wie es bei den Versuchen mit thioglykolsäurefreien Dithiollösungen beschrieben ist. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abb. 3 dargestellt.

Zur Ermittlung des jeweiligen Zersetzungsgrades der Dithiollösungen wurde das Mangan-Pyridinverfahren angewendet. Die hierbei erhaltenen Extinktionen, gemessen jeweils 3 min nach Zugabe der Probe zur Mischung von Manganacetat, Pyridin und Isopropanol, wurden in Abb. 3 gegen die

Aufbewahrungszeit der Dithiollösungen aufgetragen. In denjenigen Fällen, in denen die Zersetzung der Lösungen schon so weit fortgeschritten war, daß unmittelbar nach dem Mischen von Probe und Reagensgemisch eine höhere Extinktion gemessen wurde als 3 min später (siehe Abschnitt A. 2, S. 185), sind die durch diese Meßpunkte gezogenen Kurven punktiert gezeichnet.

a) Der Einfluß von Thioglykolsäure. Der augenfälligste Unterschied zwischen den Kurven in Abb. 1 und 2 (S. 190) einerseits und in Abb. 3 andererseits besteht darin, daß bei thioglykolsäurefreien Dithiollösungen die nach beiden Verfahren gefundenen Extinktionen von Versuchsbeginn an fortlaufend abnehmen, während bei thioglykolsäurehaltigen Dithiollösungen das Mangan-Pyridinverfahren über einen mehr oder weniger großen Zeitraum hinweg zunächst konstant die gleichen Extinktionen liefert. Es wurde bereits gesagt, daß die Abnahme der nach dem Mangan-Pyridinverfahren gefundenen Extinktionen gegenüber dem Erstwert wohl als Maß für die in der Zwischenzeit eingetretene Zersetzung der Lösung angesehen werden kann, daß die gefundenen Extinktionen aber keineswegs der im Zeitpunkt der Messung noch vorhandenen unzersetzten Dithiolmenge proportional zu sein brauchen. Immerhin darf man wohl mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß in dem Bereich des horizontalen Kurvenverlaufs im wesentlichen die zum Schutze des Dithiols zugesetzte Thioglykolsäure oxydiert wird und der Dithiolgehalt praktisch unverändert bleibt. Eine Reihe von Gehaltsbestimmungen, die nach dem Zinnverfahren durchgeführt wurden, stützt diese Annahme. Solange nämlich die mit dem Mangan-Pyridinverfahren gefundenen Extinktionen gegenüber dem unmittelbar nach Bereitung der Lösung gefundenen Erstwert nicht abgesunken waren, wurden auch nach dem Zinnverfahren die gleichen Dithiolgehalte gefunden wie unmittelbar nach dem Ansetzen der Lösungen. Mußte man hingegen aus dem Absinken der nach dem Mangan-Pyridinverfahren erhaltenen Extinktionen auf eine teilweise Zersetzung der Dithiollösung schließen (z. B. Extinktion 0,92 gegenüber 1,12 im horizontalen Bereich), so wurden auch nach dem Zinnverfahren kleinere Extinktionen erhalten (z. B. Extinktion 0,17 gegenüber 0,29 im horizontalen Bereich).

Vergleicht man die in Abb. 3 dargestellten Versuchsergebnisse mit denen aus Abb. 1 und 2 und berücksichtigt dabei die sehr unterschiedlichen Maßstäbe der Ordinatenachsen, so wird die stark stabilisierende Wirkung der Thioglykolsäure augenfällig.

b) Der Einfluß von Sauerstoff. In gleicher Weise wie bei thioglykolsäurefreien Dithiollösungen nimmt auch hier die Haltbarkeit der Reagenslösungen mit abnehmendem Sauerstoffgehalt in der über der Lösung befindlichen Gasphase zu. Auch hier findet man die beste Haltbarkeit bei Aufbewahrung unter sauerstofffreiem Stickstoff (siehe Abschnitt

B. 1. a, S. 189). Thioglykolsäurehaltige Dithiollösungen braucht man nur dann gegen Luftsauerstoff geschützt aufzubewahren, wenn man sie über längere Zeit benutzen will. Bei täglicher Bereitung der Reagenslösung kann man hingegen auf jegliche besonderen Maßnahmen bei ihrer Aufbewahrung verzichten; es genügt, sie in verstopfter Flasche aufzubewahren.

c) Der Einfluß der Temperatur. Der reaktionsbeschleunigende Einfluß einer Temperaturerhöhung ist bei Anwesenheit von Thioglykolsäure relativ größer als bei thioglykolsäurefreien Dithiollösungen. Es ist ganz offensichtlich zweckmäßiger, eine Dithiollösung im Eisschrank unter Luft aufzubewahren, als bei Zimmertemperatur unter Schutzgas, sofern man den Zutritt von Luft nicht völlig ausschließt.

d) Der Einfluß von Schwermetallsalzen. Der Einfluß etwa vorhandener Spuren von Eisen- und Kupfersalzen wurde hier nicht gesondert untersucht, da ihr beschleunigend wirkender Einfluß auf die Zersetzung des Dithiols aus den Versuchen zu Abschnitt B. 1. c, S. 191) bekannt war und andere Autoren[3] bereits gezeigt haben, daß auch die Zersetzung von Thioglykolsäure durch Eisen- und Kupfersalze beschleunigt wird.

e) Der Einfluß von Licht. In Handversuchen wurde festgestellt, daß thioglykolsäurehaltige Dithiollösungen bei Aufbewahrung im Tageslicht sich etwas schneller zersetzen und gelb färben, als bei Aufbewahrung im Dunkeln. Bei üblicher Tageslichteinstrahlung verläuft die Zersetzung größenordnungsmäßig um 10% schneller als bei Ausschluß von Licht. Quantitative Untersuchungen über den Einfluß von Licht wurden nicht durchgeführt. Bei allen anderen Versuchen, über die in dieser Arbeit berichtet ist, wurden die Lösungen, wenn sie nicht zum Abnehmen von Proben gebraucht wurden, im Dunkeln aufbewahrt.

Nach alledem ergibt sich für die Herstellung und Handhabung von Dithiollösungen bei der praktischen Analyse Folgendes:

1. Zum Ansetzen der Reagenslösung ist Dithiol zu verwenden, das im festen Zustande möglichst wenig mit Luftsauerstoff in Berührung gekommen, also noch fest und praktisch farblos ist. Lösungen von Dithiol, das an der Luft gelblich bis braun geworden und teilweise verflüssigt ist, werden sich in wäßriger alkalischer Lösung schneller zersetzen als solche, die mit einwandfreiem Dithiol hergestellt worden sind.

2. Die Lösungen sollen unter Zusatz einer genügenden Menge Thioglykolsäure mit Wasser hergestellt werden, das aus Quarz oder Glas doppelt destilliert worden ist, um so die Anwesenheit von Schwermetallspuren möglichst auszuschließen.

3. Die Reagenslösung soll zweckmäßig im Eisschrank unter Schutzgas, am besten unter sauerstofffreiem Stickstoff aufbewahrt werden.

4. Dithiollösungen sollen nicht unnötig über längere Zeit dem Einfluß von Licht ausgesetzt werden.

Bei Beachtung dieser Hinweise sind Lösungen von Dithiol in 0,2 n Natronlauge wenigstens 2 Monate haltbar und für analytische Zwecke zu verwenden.

Zusammenfassung

Es wurde die Beständigkeit wäßriger alkalischer Lösungen von Dithiol unter verschiedenen Aufbewahrungsbedingungen untersucht und dabei besonders der Einfluß von Sauerstoff, Temperatur und anwesenden Schwermetallspuren studiert. Bei geeigneter Aufbewahrung sind thioglykolsäurehaltige Dithiollösungen wenigstens 2 Monate für analytische Zwecke verwendbar.

Unsere Arbeit wurde durch Gaben der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Literatur

[1] Allen, S. H., u. M. B. Hamilton: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 483 (1952); vgl. diese Z. **141**, 235 (1954). — [2] Barron, E. S. G., Z. B. Miller u. G. Kalnitzky: Biochemic. J. **41**, 62 (1947). — [3] Cannan, R. K., u. G. M. Richardson: Biochemic. J. **23**, 1242 (1929), vgl. auch diese Z. **113**, 190 (1938); Dubský, J. V.: Mikrochemie **28**, 145 (1940); Dubský, J. V., u. V. Šindelář: Mikrochim. Acta **3**, 258 (1938); Lyons, E.: J. Amer. chem. Soc. **49**, 1916 (1927); vgl. diese Z. **73**, 362 (1928); Mayr, C., u. A. Gebauer: diese Z. **113**, 189 (1938); **116**, 225 (1939); Schubert, M.: J. Amer. chem. Soc. **54**, 4077 (1932); vgl. auch diese Z. **113**, 190 (1938). — [4] Clark, L. J., u. J. H. Axley: Analyt. Chemistry **27**, 2000 (1955); vgl. diese Z. **155**, 55 (1957). — [5] Clark, R. E. D.: a) Analyst **61**, 242 (1936); vgl. diese Z. **116**, 58 (1939). — b) Analyst **62**, 661 (1937); vgl. diese Z. **116**, 58 (1939). — [6] Dickinson, D., u. R. Holt: Analyst **79**, 104 (1954); vgl. diese Z. **145**, 113 (1955). — [7] Farnsworth, M., u. J. Pekola: Analyt. Chemistry **26**, 735 (1954); vgl. diese Z. **145**, 212 (1955). — [8] Hamence, J. H.: Analyst **62**, 18 (1937); **65**, 152 (1940). — [9] Harrison, D. C.: Biochemic. J. **21**, 1404 (1927). — [10] Holmberg, B.: Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 222 (1910). — [11] v. Keller, D.: Seifen-Öle-Fette-Wachse **80**, 560 (1954). — [12] Kenyon, C., u. T. C. J. Ovenston: Nature (London) **167**, 727 (1951); vgl. diese Z. **135**, 423 (1952). — [13] Law, N. H.: Analyst **67**, 283 (1942). — [14] Miller, C. C., u. A. J. Lowe: J. chem. Soc. (London) **143**, 1258 (1940). — [15] Nazarenko, V. A., L. E. Schwarzburd u. L. A. Soifermann: Zavodskaja Laborat. **15**, 387 (1949); vgl. Chem. Abstr. **1949**, 6940. — [16] Onishi, H., u. E. B. Sandell: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 153 (1956); vgl. diese Z. **154**, 196 (1957). — [17] Ovenston, T. C. J., u. C. Kenyon: Analyst **80**, 566 (1955). — [18] Piper, C. S., u. R. S. Beckwith: J. Soc. chem. Ind. **67**, 374 (1948). — [19] Rosenblatt, D. H., u. G. N. Jean: Analyt. Chemistry **27**, 951 (1955); vgl. diese Z. **152**, 303 (1956). — [20] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience Publ. Inc., New York 1944. — [21] Stone, I.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 791 (1941). — [22] Telford, R. E., u. N. H. Furman: in C. J. Rodden, Analytical Chemistry of the Manhattan Project, Kap. 12, S. 375, Mc Graw-Hill Book Comp. Inc. — [23] Warburg, O., u. S. Sakuma: Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen, Tiere **200**, 203 (1923). — [24] Welcher, F. J.: Organic Analytical Reagents. IV. D. van Nostrand Inc. 1948. — [25] Williams, R. F., u. J. Whitehead: J. appl. Chem. **2**, 213 (1954).

Professor Dr. Helmut Bode, Hannover, Körnerstr. 6 I

Aus dem Deutschen Amt für Material- und Warenprüfung Berlin

Wismutbestimmung in Blei und Zinn durch extraktive Abtrennung mit Thionalid

Von
H. Lilie

(Eingegangen am 12. August 1957)

Die Wismutbestimmung in Weichblei gehört zu den schwierigsten analytischen Arbeiten. In den genormten Sorten sind die Höchstwerte für den Wismutgehalt zwischen 0.005% (Feinblei 99,99) und 0,09% (Hüttenblei 99,90) festgelegt. Aus den bisher bekannten Vorschriften für die Betriebsanalyse konnte sich in den Laboratorien der Industrie noch keine als besonders günstig hervorheben, da sie alle mit größeren Fehlermöglichkeiten behaftet sind.

Thionalid ist bereits ein für die Wismutbestimmung bekanntes Reagens. Berg u. Roebling[1] wandten es erstmals zur Bestimmung und Trennung von Metallen an. Unter Einhaltung eines bestimmten p_H-Bereiches ist es möglich, Wismut von größeren Mengen Blei durch Fällung mit Thionalid zu trennen und zu bestimmen. Die Anwendungsmöglichkeit dieser Methode ist jedoch auf Wismutgehalte von mindestens 0,1% begrenzt. Unterhalb dieser Konzentration entspricht die erzielbare Genauigkeit nicht mehr den Erfordernissen. Es sollte nun versucht werden, geringe Wismutmengen von größerem Bleigehalt durch Extraktion mit Thionalid zu trennen. Da Wismut mit dem Reagens einen Komplex vom Nicht-Elektrolyt-Charakter bildet, war zu vermuten, daß dieser sich in den typischen organischen Lösungsmitteln lösen werde.

Wismutmetall wurde in Salpetersäure gelöst, mit konz. Schwefelsäure abgeraucht und mit Wasser zu einer Lösung verdünnt, welche 20 μg je Milliliter enthielt. 20 ml dieser Lösung wurden mit 4 und 2 ml 0.1%iger Thionalidlösung in Chloroform versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Komplex konnte anschließend mit Schwefelsäure 1:3 zerstört und in der wäßrigen Phase konnte mit Kaliumjodidlösung das extrahierte Wismut nachgewiesen werden[2]. Somit wurde die ausgesprochene Vermutung bestätigt.

Um von vornherein die Durchführungsbedingungen den tatsächlichen Verhältnissen in der Praxis anzupassen, wurde für weitere Versuche eine Wismutlösung verwendet, welche durch Lösen von 0,1 g Wismut in 50 ml Salpetersäure (D 1,4) und Verdünnen auf 5 l erhalten wurde. 1 ml dieser Lösung entsprach 20 μg Wismut.

Man unterwarf steigende Mengen Wismut der Extraktion mit 15 ml Thionalidlösung und bestimmte die Extinktionen der mit Kaliumjodid und Natriumsulfit versetzten Proben.

Wie aus den Werten der Tab. 1 ersichtlich ist, besteht eine direkte Abhängigkeit zwischen der Konzentration an Wismut und der Extinktion. Das Lambert-Beersche Gesetz ist erfüllt.

Tabelle 1

Bi µg	Thionalid ml	Extinktion 1 cm-Küvette	Differenz zwischen den Stufen
—	15	0,016	
100	15	0,076	0,060
200	15	0,131	0,055
300	15	0,186	0,055
400	15	0,248	0,062
500	15	0,305	0,057

Um den Einfluß der Salpetersäurekonzentration festzustellen, wurde mit je 400 µg Wismut und verschiedenen Mengen Salpetersäure gearbeitet.

Tabelle 2

Bi µg	Thionalid ml	Extinktion 1 cm-Küvette	Freie Salpetersäure ml	Normalität an freier Salpetersäure
400	15	—	8 konz. k. F.*	
400	15	—	5 konz. k. F.*	
400	15	—	3 konz. g. schw. F.*	
400	15	—	2 konz. g. schw. F.*	
400	15	0,177	3 1:1	1,0
400	15	0,226	2 1:1	0,8
400	15	0,232	1 1:1	0,5
400	15	0,296	— —	0,2
400	15	0,245	— —	0,1
400	15	0,243	— —	0,01

* k. F. = keine Fällung; g. schw. F. = ganz schwache Fällung.

Wie aus der Tab. 2 hervorgeht, wird durch die Gegenwart von freier Säure die Extraktion des Wismuts behindert. Die günstigste Wasserstoffionenkonzentration ist die bei p_H 1—2.

Wismutbestimmung in Blei

Als das Wismut aus Bleisalzlösungen, welche in 100 ml 1 g Blei und 400 µg Wismut enthielten, extrahiert werden sollte, wurden stark schwankende Werte erhalten, die keinerlei Gesetzmäßigkeiten erkennen ließen. Es wurde vermutet, daß die bei der Extraktion beobachtete geringe gelbe Ausflockung Wismut enthielte, welches der Bestimmung verloren ging. Eine spektralanalytische Untersuchung des Niederschlages ergab, daß er Blei und Wismut im Verhältnis 100:1 enthielt. Diese Ausflockung wurde nicht mehr beobachtet, als die Bleikonzentration von 1 g je 100 ml auf 10 mg/100 ml verringert wurde. Damit war der Beweis erbracht, daß bei Anwesenheit von Blei und Wismut im

Verhältnis 1000:1 eine vollständige Extraktion des Wismut durch teilweise Ausflockung des Bi-Thionalidkomplexes verhindert wird. Aus diesem Grunde sollte die Hauptmenge Blei vor dem weiteren Arbeiten abgetrennt werden.

Bleisalzslöungen, welche in 100 ml 1 g Blei enthielten, wurden mit abgestuften Wismutmengen und etwa 1 g Harnstoff versetzt. Nachdem mit Salzsäure die Hauptmenge Blei gefällt war, wurde durch ein trockenes Filter filtriert. 50 ml des Filtrates wurden mit Ammoniak bis zum bleibenden Niederschlag versetzt, der mit Salpetersäure 1:1 vorsichtig in Lösung gebracht wurde. Anschließend wurde mit Thionalid extrahiert. Nach dem Zerstören des Komplexes mit H_2SO_4 (1:3) befand sich das Wismut in der wäßrigen Phase und konnte nach Zugabe von Natriumsulfit und Kaliumjodid photometriert werden.

Tabelle 3

Bi µg	Pb g	HCl ml	Thionalid ml	Extinktionen 1 cm-Küvette				Mittelwert
—	1	3	15	0,183	0,180	0,180	0,185	0,182
100	1	3	15	0,340	0,338	0,337	0,341	0,339
200	1	3	15	0,386	0,386	0,384	0,388	0,386
300	1	3	15	0,452	0,438	0,445	0,446	0,445
400	1	3	15	0,494	0,505	0,495	0,507	0,501
500	1	3	15	0,548	0,556	0,562	0,563	0,557

Nach dieser Vorschrift wurden die in der Tab. 3 enthaltenen Werte ermittelt. Da mit synthetischen Lösungen gute Resultate erzielt wurden, sollten anschließend Laborproben die Anwendbarkeit dieser Methode unter Beweis stellen (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4

Probe Nr.	Extinktionen			Wismut-Gehalte mg			Vergleichsbestimmung polarographisch mg	grav. mg
1	0,250	0,255	0,268	0,045	0,045	0,048	0,046	0,044
2	0,191	0,212	0,210	34	38	38	39	38
3	0,287	0,280	0,272	51	50	48	50	49
4	0,283	0,279	0,290	50	50	52	52	53

In Tab. 4 sind die durch Extraktion gefundenen Werte den auf gravimetrische und polarographische Weise ermittelten gegenübergestellt. Auf Grund der guten Übereinstimmung sollte nun versucht werden, die Bestimmungsmethode bis zu Wismutgehalten von etwa 1,0% zu erweitern. Vor der Extraktion wurde eine Zwischenverdünnung eingeschaltet, um die Meßgenauigkeit nicht zu verringern (vgl. Tab. 5).

Tabelle 5

Probe Nr.	Extinktionen				Bi-Gehalte mg				Vergleichsbestimmung grav. mg
	1	2	3	4					
1	0,391	0,417	0,395	0,415	0,70	0,74	0,70	0,74	0,73
2	0,298	0,310	0,282	0,281	0,53	0,55	0,50	0,50	0,52
3	0,283	0,272	0,245	0,256	0,50	0,48	0,44	0,46	0,48
4	0,538	0,612	0,512	0,572	0,96	1,09	0,91	1,01	0,98
5	0,440	0,415	0,418	0,419	0,78	0,74	0,75	0,75	0,77

Wie aus Tab. 5 zu ersehen ist, stimmen auch hier die gefundenen Werte mit denen anderer Bestimmungsmethoden gut überein, so daß auch Wismutgehalte bis zu 1% bestimmt werden können.

Arbeitsvorschrift

Grundlage des Verfahrens. Aus der salpetersauren Lösung des zu untersuchenden Weichbleis wird die Hauptmenge Blei durch Fällen mit Salzsäure entfernt und das Wismut aus der neutralisierten Lösung mittels Thionalidlösung in Chloroform extrahiert. Die Zerstörung des Wismutthionalidkomplexes erfolgt durch Schwefelsäure und die Farbgebung mit Kaliumjodidlösung.

Lösungen. Salpetersäure, 1,4; Harnstoff p.a., fest; Salzsäure, 1,19; Ammoniak p. a. konz.; Salpetersäure (1:1). Thionalidlösung: Man löst 0,1 g in Chloroform und füllt im 100 ml-Meßkolben mit Chloroform auf. Schwefelsäure (1:3); 5%ige Natriumsulfitlösung; 1,7%ige Kaliumjodidlösung.

Ausführung der Bestimmung. 4 g Weichblei werden im 200 ml-Meßkolben in 40 ml Salpetersäure unter nachträglichem Zusatz von etwa 100 ml Wasser gelöst. Zur erkalteten Lösung werden etwa 2 g Harnstoff zugegeben und nach dem Umschütteln 6 ml Salzsäure. Es ist vorsichtig umzuschütteln, damit die Gasentwicklung durch die sich zersetzenden Stickoxyde nicht zu lebhaft wird. Anschließend wird auf 200 ml aufgefüllt, gut durchgemischt und nach kurzem Absitzenlassen durch ein trockenes Filter filtriert, wobei der erste Anteil des Filtrates verworfen wird.

Für Wismutgehalte bis zu 0,1% werden 50 ml des Filtrates in einen 250 ml fassenden Scheidetrichter mit kurzem Ablaufrohr gegeben und so lange mit Ammoniak versetzt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, der mit Salpetersäure (1:1) vorsichtig zurückgenommen wird. Es ist dabei auf den p_H-Wert 1 einzustellen. Die so vorbereitete Lösung wird auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit 10 ml Thionalidlösung versetzt und 2 min geschüttelt. Nach kurzem Absitzen wird die Chloroformschicht in einen 50 ml-Scheidetrichter gegeben. Um Extraktreste aus dem Trichterrohr zu entfernen, wird zweimal mit je 1 ml Chloroform nachgespült. Die Extraktion wird mit 5 ml Thionalidlösung wiederholt, ebenso das Nachspülen mit Chloroform.

Der gesamte Chloroformextrakt wird einmal mit Wasser gewaschen, um vorhandene Salpetersäurereste zu entfernen. Nach Zusatz von 10 ml Schwefelsäure (1:3) wird der Chloroformextrakt 2 min geschüttelt. Nach erfolgter Trennung der Schichten wird die Chloroformlösung in einen Mischzylinder gegeben, die schwefelsaure Lösung in einen 50 ml-Meßkolben. Der Scheidetrichter wird zweimal mit je 1 ml Wasser nachgespült. Das Wasser wird nur in die Spitze des Trichters gespritzt, da es dazu dienen soll, Säurereste aus dem Trichterrohr zu entfernen.

Der Zusatz von 5 ml Schwefelsäure mit nachfolgendem Schütteln (2 min) wird zweimal vorgenommen. Ebenso ist das Nachspülen des Trichterrohres erforderlich.

Bei Gehalten bis zu 1% Wismut ist eine Zwischenverdünnung einzuschalten. 50 ml des Filtrates der Bleichloridfällung werden in einen 500-ml-Meßkolben pipettiert, mit 50 ml Salpetersäure (1:1) versetzt und aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 50 ml in einen 250-ml-Scheidetrichter pipettiert und weiterbehandelt, wie oben beschrieben.

Zu der schwefelsauren Wismutlösung, die noch Chloroformtröpfchen enthalten kann, werden 10 ml Natriumsulfitlösung gegeben. Man mischt gut durch, setzt 8 ml Kaliumjodidlösung zur Farbgebung zu, füllt die gelbe Lösung auf und filtriert nach dem Durchmischen durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß.

Berechnung. Bis 0,1% Bi: E × 0,178 = Prozent Bi bei 1-cm-Küvette;
bis 1,0% Bi: E × 1,78 = Prozent Bi bei 1-cm-Küvette.

Die Zeitdauer für eine Doppelbestimmung beträgt 75 min.

Anmerkungen. Ist das Filtrat der Bleichloridfällung getrübt, so ist für die Filtration ein hartes Filter zu verwenden, da größere Mengen Zinn die Extraktion stören. Vor allem tritt bei Zerstörung des Wismutthionalidkomplexes leicht Schaumbildung auf, wodurch viel Chloroform in der schwefelsauren Lösung verbleibt und das Endvolumen der Meßlösung beträchtlich verfälscht. Die Trennung der Chloroformschicht von der schwefelsauren Schicht ist sehr vorsichtig vorzunehmen.

Tritt bei der Extraktion mit Thionalidlösung eine gelbe Ausflockung auf, so ist diese nicht mit dem Extrakt abzuziehen. Sie löst sich zumeist bei der zweiten Extraktion. Ist dies nicht der Fall, so ist die Bestimmung zu wiederholen. Dieser Fehler tritt auf, wenn der p_H-Wert der zu extrahierenden Lösung zu hoch liegt (p_H 2). Hat Natriumsulfitlösung lange Zeit gestanden, so ist sie oft zersetzt. Es ist beim Anfärben mit Kaliumjodid darauf zu achten, daß ein kräftiger Geruch nach schwefliger Säure auftritt und daß sich die in der Lösung vorhandenen Jodtröpfchen nicht violett färben. Die Bestimmung ist in diesen Fällen zu verwerfen, da sich die Färbung ständig ändert und so falsche Werte erhalten werden.

Von den für die Analyse erforderlichen Reagentien ist ein Blindwert anzusetzen und gegen Wasser zu photometrieren. Der gefundene Extinktionswert ist bei den Messungen in Abzug zu bringen. Das ist vor allem von Bedeutung bei der Bestimmung höherer Wismutgehalte.

Die Neubestimmung des Blindwertes ist erforderlich, wenn neue Lösungen eingesetzt werden, und wenn die Lösungen lange Zeit unbenutzt gestanden haben.

Das gebrauchte Chloroform kann zurückgewonnen werden durch Ausschütteln mit verd. Ammoniak oder mit Lauge und nachfolgendem Auswaschen mit Wasser. Das so vorgereinigte Chloroform wird über Calciumoxyd destilliert und ist wieder einsatzfähig. Da das Destillat meist Wasser enthält, ist es für die Herstellung der Thionalidlösung zu filtrieren. Thionalid ist in Wasser unlöslich.

Wismutbestimmung in Zinn

Arbeitsvorschrift für Reinzinn. 10 g Späne werden durch allmähliches Zugeben von Königswasser gelöst und die überschüssigen Säuremengen zum größten Teil durch Eindampfen entfernt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 120 ml Ammoniumtartratlösung (1000 g Weinsäure, 3300 ml Wasser, 1700 ml 25%ige NH_4OH-Lösung), so daß der Überschuß etwa 20—30 ml beträgt. Anschließend gibt man tropfenweise eine 2%ige Lösung von reinem kristallisiertem Natriumsulfid hinzu, bis auf erneutem Zusatz keine Fällung mehr eintritt, und erhitzt unter häufigem Umrühren bis zum Sieden. Der flockige Niederschlag wird filtriert und mit Na_2S-haltigem Wasser nachgewaschen. Das Filter wird durchgestoßen und der Rückstand mit 20 ml Salpetersäure (1:1) ins Fällungsgefäß zurückgespült. Nach dem Überführen der erhaltenen Lösung in einen 100 ml-Meßkolben füllt man mit Wasser auf und entnimmt 10 ml (1 g Einwaage) für die Wismutbestimmung.

Im 50-ml-Scheidetrichter mit kurzem Ablaufrohr stellt man mit Ammoniak auf pH 1 ein und extrahiert 2 min mit 10 ml Thionalidlösung. Nach kurzem Absitzen gibt man die Chloroformlösung in einen zweiten 50-ml-Scheidetrichter und spült zur Entfernung von Extraktresten mit etwas Chloroform nach. Die Extraktion wird mit 5 ml Thionalidlösung wiederholt, ebenso das Nachspülen mit Chloroform. Den Extrakt behandelt man in der gleichen Weise weiter wie bei der Wismutbestimmung in Blei beschrieben. Der Blindwert wird mit den Reagentien Schwefelsäure (1:3), Natriumsulfid und Kaliumjodid gemessen und von den gefundenen Extinktionen abgezogen.

Bei Anwendung der vorstehenden Arbeitsvorschrift auf eine Reinzinnprobe ergaben sich die in Tab. 6 zusammengestellten Resultate.

Tabelle 6. *Wismutbestimmung in Reinzinn von der Zusammensetzung 99,92% Sn, 0,01% Cu, 0,006% Pb, 0,04% Bi, 0,013% As, 0,010% Fe*

	Extinktion	% Bi
1	0,224	0,0398
2	0,231	0,0411
3	0,219	0,0389
4	0,227	0,0404

Tabelle 7. *Wismutbestimmung in Rohzinn von der Zusammensetzung 98,81% Sn, 0,05% Cu, 0,17% Pb, 0,83% Bi, 0,09% As, 0,01% Fe, 0,04% Sb*

	Extinktionen	% Bi
1	0,482	0,857
2	0,466	0,829
3	0,469	0,834
4	0,460	0,818

Wie aus der Tab. 6 ersichtlich ist, stimmen die gefundenen Werte gut mit dem gravimetrisch festgestellten Bi-Gehalt (0,04%) überein.

Die Wismutbestimmung in Rohzinn erfolgt wie beim Reinzinn beschrieben. Lediglich nach der Zinnabtrennung wird eine Zwischenverdünnung hergestellt, indem 10 ml in einem 100 ml-Meßkolben aufgefüllt und davon 10 ml entnommen werden (0,1 g Einwaage).

Wie aus Tab. 7 zu entnehmen ist, stimmen die Bi-Werte auch hier sehr gut mit dem gravimetrischen Wert überein. Die photometrische Bestimmung für Bi in Weichblei kann also auch für Rein- und Rohzinn angewendet werden.

Alle Messungen wurden mit dem Pulfrich-Photometer unter Verwendung des Filters S 43 und der Hg-Lampe durchgeführt.

Zusammenfassung

Nachdem die Möglichkeit, das Wismut mit Thionalid in Chloroformlösung zu extrahieren, nachgewiesen worden war, wurden Untersuchungen durchgeführt, um diese Reaktion für die Bestimmung des Wismuts in Blei und Zinn zu überprüfen. Die entsprechenden Arbeitsvorschriften wurden ausgearbeitet, und an Hand von Labormustern wurden die gefundenen Werte mit den auf gravimetrischem und polarographischem Wege ermittelten Zahlen verglichen.

Literatur

[1] Berg, R., u. W. Roebling: Angew. Chem. **48**, 597 (1935); vgl. diese Z. **115**, 207 (1938/39). — [2] Stone, F. B.: J. Soc. chem. Ind. **6**, 416 (1887).

Dr. Helmut Lilie, Berlin-Friedrichsfelde, Alt-Friedrichsfelde 1

Aus dem Laboratorium für Analytische Chemie der Universität Amsterdam (Holland)

Indirekte photometrische Mikrobestimmung von Barium nach Fällung als Chromat. Mit Fehlerdiskussion

Von

J. Agterdenbos

(Eingegangen am 12. August 1957)

Für die quantitative Bestimmung von Barium in Mengen von ungefähr 1 mg und weniger, waren bis vor kurzem nur spektralanalytische und flammenphotometrische Methoden bekannt. In den letzten Jahren veröffentlichten Ballczo u. Doppler[2] Arbeiten, in welchen sie über die indirekte Titration von 50—1000 μg Barium mit Äthylendiamintetraessigsäure berichten. Mehrere Fremdionen werden maskiert. Strontium soll abgetrennt werden, Calcium wird nicht erwähnt. Cohen u. Gordon[3] bestimmen Barium in reinen Lösungen durch photometrische Titration mit Äthylendiamintetraessigsäure. Die Genauigkeit ist bei den ersten Autoren gut oberhalb 50 μg, bei den letzten oberhalb 100 μg.

Schon längere Zeit sind einige Arbeitsweisen bekannt, nach welchen Barium als Chromat gefällt wird, und der Überschuß des Fällungsmittels oder das durch Lösen des gefällten Bariumchromats entstandene Chromation colorimetrisch oder titrimetrisch bestimmt wird. Wir haben versucht, dieses Prinzip auch für kleinere Bariummengen brauchbar zu machen.

Versuche

Ungefähr 1—5 mg Barium in 5 ml Wasser wurden nach Zusatz von 1 ml eines Acetatpuffers von p_H 6 durch einen Überschuß von 10%iger Kaliumchromatlösung in der Hitze gefällt und 1 Std abgekühlt. Man filtrierte durch Asbestfilterstäbchen und wusch mit sehr verdünntem Ammoniak. Der gewaschene Niederschlag wurde gelöst, indem man 2mal 5 ml 3 n Salzsäure langsam durchsaugte und mit Wasser nachspülte. Die Extinktion wurde bei 3500 Å in einer 1 cm-Küvette mit dem Unicam SP 500 Spektrophotometer gegen Wasser gemessen (Spaltbreite 0,12 mm, Bandbreite 9 Å). Die Salzsäuremenge soll auf einige Prozente reproduzierbar gehalten werden, weil die Extinktion davon stark abhängig ist; sie soll nicht zuviel über 3 n betragen, weil sonst eine Reaktion mit dem Chromat möglich erscheint.

Aus 14 Messungen (Tab. 1, Reihe 1) ergibt die Methode der kleinsten Quadrate eine Gerade $E = 101{,}4 \cdot 10^{-6}\, G + 0{,}0031$ (E = Extinktion, G = Gewicht in μg) mit einer Standardabweichung von $s = 12$ μg. Hierbei ist (wie in den meisten Arbeiten, siehe z. B.[6]) angenommen, daß der Absolutwert der Streuung von G unabhängig ist. Nehmen wir an, daß die Streuung proportional G ist (diese Möglichkeit wird leider nur selten erwähnt, siehe z. B.[4]) so findet man $E = 101{,}2 \cdot 10^{-6} G + 0{,}0035$, mit $s = 0{,}5\%$.

Auch für etwas kleinere Konzentrationen läßt sich die angegebene Arbeitsweise ohne wesentlich höhere Streuungen anwenden. Wir haben jedoch 4 cm-Küvetten benutzt und auf diese Weise mit Mengen von 200—1200 μg Ba die Eichgerade auf ähnliche Weise wie oben berechnet. Die Standardabweichung ist 7 μg bzw. 1,0% (Tab. 1, Reihe 2).

Da Chromat mit Diphenylcarbazid eine Rotfärbung gibt, die 20mal empfindlicher gemessen werden kann als die Farbe des Chromations,

Tabelle 1. *Die Standardabweichung in Abhängigkeit von der Konzentration*

Reihe	μg Ba	Zahl der Doppelmessungen	Berechneter s_k-Wert aus Doppelmessungen	Berechneter s_k-Wert aus (1)
1	5000	2	0,1	0,4
	4000	2	0,5	0,4
	3000	2	0,0	0,4
	2500	2	1,0	0,4
	2000	2	0,5	0,4
	1500	2	0,1	0,4
	1000	2	0,3	0,5
2	1200	2	1,5	0,5
	800	2	0,3	0,6
	600	2	0,5	0,6
	400	2	0,8	0,9
	200	3	1,0	1,6
3	500	3	1,0	0,8
	300	3	0,8	1,1
	200	4	2,0	1,6
	100	4	4,0	3,2
	50	4	5,0	6,0

haben wir später dieses Reagens benutzt. Man hat hierbei außerdem den Vorteil, daß man bei größeren Wellenlängen messen kann.

Eine 1%ige Lösung von Diphenylcarbazid in Aceton wurde jeden Tag neu hergestellt. (Sie ist nicht länger haltbar, aber schnell und billig herzustellen.) Zur Chromatlösung im 100 ml-Maßkolben wurde 1 ml dieser Lösung zugefügt. Die Salzsäuremenge wurde so gewählt, daß die Meßlösung ungefähr 0,2 n daran war[5]. Der Analysenlösung wurde 1 ml einer 0,2%igen Kaliumchromatlösung zugegeben und der p_H-Wert 8 mit Borax-Salzsäure eingestellt. Die Extinktion wurde innerhalb 20 min bei 5400 Å gemessen (Spaltbreite 0,025 mm, Bandbreite 6 Å). Achtzehn Messungen mit Ba-Mengen zwischen 50 und 500 μg wurden wie oben verarbeitet und zeigten eine Standardabweichung von 4 μg bzw. 3% (Tab. 1, Reihe 3).

Schließlich wurden einige Versuche gemacht, um die Störung durch Calcium und Strontium zu untersuchen. Ungefähr 350 μg Ba wurden vorgelegt und wechselnde Mengen der Fremdionen zugefügt. Es wurde die für Reihe 3 gegebene Methode gebraucht. Die Tab. 2 zeigt, daß keine wesentliche Störung auftritt, wenn weniger als 35 μg Sr oder 150 μg Ca anwesend sind.

Fehlerdiskussion

Aus den in Tab. 3 zusammengefaßten Zahlen ist ersichtlich, daß es nicht immer richtig ist, die Standardabweichung einer Bestimmungsmethode in einer einzigen Zahl auszudrücken, wenn die Messungen ein großes Konzentrationsgebiet umfassen. Wir haben daher versucht, die Gesamtstandardabweichung in 3 Komponenten zu zerlegen. Ein Teil soll

Tabelle 2. *Störung von Ca und Sr. Ungefähr 350 µg Ba vorgelegt. Extinktion 0,762*

Sr (µg)	Gefunden Extinktion	Ca (µg)	Gefunden Extinktion
35	0,762; 0,760	90	0,760; 0,761
70	0,800; 0,805	180	0,770; 0,780
140	0,825; 0,840		

Tabelle 3. *Abhängigkeit der Standardabweichung vom Konzentrationsgebiet*

µg	Absolute St. Abw. µg	Relat. St. Abw. %
1000—5000	12	0,5
200—1200	7	1,0
50— 500	4	3

der Konzentration proportional sein (s_p), ein Teil davon unabhängig (s_u) und ein dritter soll durch den Fehler in der Extinktions*messung* bedingt werden (s_e). Der Fehler in der Konzentration (s_k) ist also gegeben durch

$$s^2_k = s^2_p + \left(\frac{100\, s_u}{G}\right)^2 + s^2_e. \qquad \text{(siehe auch [1])} \tag{1}$$

Dabei sind s_k, s_p und s_e in Prozenten auszudrücken und G und s_u in µg. Der Wert von s_e konnte ziemlich gut abgeschätzt werden, weil alle Konzentrationsmessungen 3- oder 4mal ausgeführt wurden; er war ungefähr 0.2%. (Natürlich ist s_e etwas E-abhängig, doch ist diese Abhängigkeit zwischen $E = 0{,}1$ und 1 nicht sehr wichtig.) Wir haben die Standardabweichungen berechnet für $s_p = 0.3\%$ und $s_u = 3$ µg. Die Tab. 1 (S. 203) gibt die Resultate; die Übereinstimmung ist befriedigend, obgleich die Zahl der Duplikatmessungen bei den höheren Konzentrationen zu gering ist, um eine sichere Aussage darüber zu machen. Auch wäre es besser, wenn alle Experimente in derselben Arbeitsweise durchgeführt worden wären. Einige Versuche zeigten jedoch, daß der Einfluß von p_H-Abänderung und Diphenylcarbazidzusatz sehr gering ist. Die Absicht dieser Fehlerdiskussion ist jedoch nicht, möglichst genaue Werte für s_p und s_u zu berechnen, sondern darauf aufmerksam zu machen, daß es in gewissen Fällen empfehlenswert sein dürfte, den Wert der Standardabweichung nicht in einer einzigen Zahl zusammenzufassen, besonders wenn es sich um ein großes Konzentrationsgebiet handelt. Auch sei empfohlen, eine Schätzung zu machen, welcher Teil der Gesamtstandardabweichung von der Transmission*messung* bedingt wird (oder bei anderen Methoden von der Stromstärkemessung und dergleichen) und welcher Teil mit „chemischen" Einflüssen zusammenhängt. Dann können auch andere Forscher für ihre Geräte den Fehler abschätzen.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode beschrieben zur Bestimmung von 50 μg bis 5 mg Ba durch Fällung als Chromat und spektrophotometrische Messung des gelösten Bariumchromats bei 3500 Å oder nach Zusatz von Diphenylcarbacid bei 5400 Å. Bei 350 μg Ba verursachen Mengen bis 35 μg Sr oder 150 μg Ca keine wesentliche Störung. Die Standardabweichung wird in 3 Teile zerlegt, ein Teil ist der Konzentration proportional (0.3%), der zweite Teil davon unabhängig (3 μg), der dritte entspricht dem Meßfehler des Spektrophotometers.

Der Autor dankt Fräulein Y. DE WIJS und den Herren M. A. VAN DER MEER und C. VAN DER VLIES für die gewissenhafte Ausführung der Versuche.

Literatur

[1] AGTERDENBOS, J.: diese Z. **154**, 403 (1957). — [2] BALLCZO, H., u. G. DOPPLER: Mikrochim. Acta **1954**, 403; **1956**, 734; vgl. diese Z. **145**, 203 (1955); **154**, 142 (1957). — [3] COHEN, A. I., and L. GORDON: Analyt. Chemistry **28**, 1445 (1956); vgl. diese Z. **156**, 296 (1957). — [4] MANDEL, J.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **19**, 960 (1947). — [5] PIETERS, H. A. J., W. J. HANSSEN u. J. J. GEURTS: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 383 (1948). — [6] YOUDEN, W. J.: Statistical Methods for Chemists, Chapter 5. New York: John Wiley and Sons, Inc. London: Chapman and Hall Ltd.

J. AGTERDENBOS, Laboratorium voor Analytische Scheikunde,
Nieuwe Achtergracht 125, Amsterdam (Holland)

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität „C. I. Parhon", Bukarest (Rumänien)

Eine neue mikrogewichtsanalytische Bestimmungsmethode für Beryllium

Von

TH. I. PIRTEA und G. MIHAIL

(Eingegangen am 12. August 1957)

Beryllium ist in Mineralien und in verschiedenen Legierungen gewöhnlich nur in kleinen Mengen vorhanden. Aus diesem Grunde sind zur Bestimmung dieses Elements mikrochemische Verfahren von besonderem Wert. Zu diesen Verfahren gehört z. B. das von H. FISCHER[6] ausgearbeitete colorimetrische Verfahren und das gewichtsanalytische Mikroverfahren, bei welchem das Beryllium als wasserfreies Sulfat $BeSO_4$ zur Wägung gebracht wird[2,9].

Bei der Bestimmung in Gegenwart von Magnesium[2], Aluminium[9] oder Magnesium und Aluminium[9] wird das Beryllium zunächst unter bestimmten Bedingungen als $Be(OH)_2$ gefällt[1]; der filtrierte Niederschlag wird in

konzentrierter Schwefelsäure gelöst und schließlich ebenfalls als wasserfreies $BeSO_4$ gewogen. Da der Umrechnungsfaktor klein ist (0,08584), werden gute Ergebnisse erzielt. Das Verfahren ist jedoch langwierig. Ein weiteres gravimetrisches Verfahren hat K. Motojima[6] ausgearbeitet; bei diesem werden 2—10 mg Beryllium in Form von $Be(C_{10}H_8NO)_2$ bestimmt. Als Fällungsreagens dient 8-Hydroxychinaldin.

In der vorliegenden Arbeit wird ein neues, genaues mikrogewichtsanalytisches Schnellverfahren zur Bestimmung von Beryllium vorgeschlagen, das auch in Gegenwart von Eisen, Aluminium und Magnesium angewendet werden kann. Das Verfahren stützt sich auf die früher[7] ausgearbeitete makrogewichtsanalytische Methode der Berylliumbestimmung in Form der kristallinen, beständigen, schwerlöslichen, der Formel $[Co(NH_3)_6][(H_2O)_2Be_2(CO_3)_2(OH)_3] \cdot 3H_2O$ entsprechenden Verbindung.

Man verfährt zur makrogewichtsanalytischen Bestimmung wie folgt: Die zu untersuchende Lösung wird mit einem Überschuß von $(NH_4)_2CO_3$ behandelt, bis das ursprünglich gebildete basische Berylliumcarbonat in Lösung gegangen ist. Zur erhaltenen klaren Lösung wird eine wässerige, bei Zimmertemperatur gesättigte $[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung* zugefügt. Der augenblicklich entstehende kristalline, gelbe Niederschlag wird in einen Porzellantiegel A 3 filtriert, zunächst mit einer 0,2%igen $[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung, dann 2—3mal mit je 2—3ml einer Mischung von 60 ml absolutem Alkohol, 40 ml Wasser und 2—3 Tropfen einer 0,2%igen $[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung, schließlich 2—3mal mit je 2—3 ml absolutem Alkohol und 2—3mal mit je 3—4 ml absolutem Äther gewaschen. Nach 10—15 min langem Trocknen im Vakuumexsiccator wird die der Bruttoformel entsprechende Verbindung $[Co(NH_3)_6][(H_2O)_2Be_2(CO_3)_2(OH)_3] \cdot 3H_2O$ gewogen.

Eine kristallographische Untersuchung weist darauf hin, daß die Verbindung aus prismatischen, zuweilen auch rhomboedrischen Kristallen besteht. Die prismatischen Kristalle weisen eine Extinktion von $\sim 30°$ und eine negative Kristallverlängerung (n α) auf. Die Interferenzfarben sind schwach: weiß-grau (1. Ordnung). Relief $< 1{,}549$. Dimensionen: 0,02—0,1 mm.

Dieses makrogewichtsanalytische Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung des Berylliums in Gegenwart von Eisen, Aluminium und Magnesium, wenn man diese Metalle mit dem Natriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA) maskiert[8].

Mikrobestimmung des Berylliums

Für dieses aus der Makromethode entwickelte mikrogewichtsanalytische Verfahren hat sich die folgende *Arbeitsweise* bewährt.

In einen Mikrofilterbecher nach F. Emich werden mittels einer Mikrobürette 0,5—3 ml der neutralen oder schwach sauren, Berylliumionen enthaltenden Lösung gebracht. Darauf fügt man 0,5—2 g reines pulverförmiges $(NH_4)_2CO_3$ zu, schüttelt sorgsam, bis sich der anfangs gebildete Niederschlag *vollkommen* gelöst hat und die Lösung *klar* geworden ist. Überschüssiges $(NH_4)_2CO_3$ ist nicht schädlich, sondern beschleunigt die Fällung.

* Das Reagens $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ist nach dem Verfahren von W. Biltz[3,4] leicht erhältlich.

Zur klaren Lösung werden 0,5—2 ml einer bei Zimmertemperatur gesättigten $[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung zugefügt. Ein Überschuß dieser Lösung beeinträchtigt nicht die Bestimmung. Sofort oder nach einigen Minuten entsteht ein aus gelben Kristallen bestehender Niederschlag, welcher sich am Boden des Filterbechers ansammelt. Nach 10—30 min, währenddessen der Filterbecher ab und zu geschüttelt wird, filtriert man den Niederschlag an der Wasserstrahlpumpe. Der Niederschlag wird 2—3mal mit je 0,5 ml einer 0,2%igen $[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung und 2mal mit je 0,3—0,5 ml einer Mischung aus 6 ml Alkohol, 4 ml Wasser und einem Tropfen der 0,2%igen $[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung ausgewaschen.

Tabelle 1. *Mikrobestimmung von Beryllium*

Nr.	$Be(NO_3)_2$-Lösung ml	Niederschlag* gewogen mg	Be gegeben mg	Be gefunden mg	Diff. mg
1	0,5	1,674	0,068	0,069	+ 0,001
2	0,5	1,670	0,068	0,068	—
3	0,8	2,910	0,120	0,119	— 0,001
4	1,0	3,260	0,137	0,134	— 0,003
5	1,5	5,014	0,206	0,206	—
6	2	6,800	0,274	0,275	+ 0,001
7	2,5	8,365	0,343	0,343	—

* $[Co(NH_3)_6][(H_2O)_2Be_2(CO_3)_2(OH)_3] \cdot 3\,H_2O$.

Die zum Waschen benutzten Lösungen werden tropfenweise mit einer Mikropipette zugefügt, wobei man beachten muß, daß die gesamte innere Oberfläche des Filterbechers benetzt wird.

Der Niederschlag wird dann 2—3mal mit je 0,3—0,5 ml absolutem Alkohol und 2—3mal mit je 0,5 ml absolutem Äther gewaschen, 10 min im Vakuumexsiccator getrocknet und gewogen.

Der Umrechnungsfaktor beträgt 0,0410.

In Tab. 1 sind einige der erzielten Ergebnisse zusammengefaßt. Sie zeigen, daß das Mikroverfahren gut anwendbar ist.

Mikrobestimmung des Berylliums in Gegenwart von Eisen, Aluminium und Magnesium

Fe, Al und Mg werden wie bei dem Makroverfahren durch Zugabe von ÄDTA maskiert. Darauf folgt die Bestimmung des Berylliums ebenso schnell und genau wie oben beschrieben.

Arbeitsverfahren. Man versetzt 0,5—3 ml der zu analysierenden Lösung in einem Mikrofilterbecher nach F. Emich mit einigen Kristallen Ammoniumchlorid und je nach der Menge der vorhandenen Fe-, Al- und Mg-Ionen mit 0,05—0,1 g ÄDTA. Die Lösung wird bis zur vollständigen Lösung von ÄDTA leicht geschüttelt. Dann gibt man 0,5—1 ml einer 14%igen NH_4OH-Lösung hinzu und schüttelt, bis das nur schwach komplex gebundene Beryllium als $Be(OH)_2$ ausfällt. Man läßt 5 bis 10 min zur Vervollständigung der Reaktion stehen und fügt dann unter Schütteln pulverförmiges $(NH_4)_2CO_3$ zu, bis der ursprüngliche $Be(OH)_2$-Niederschlag sich vollkommen löst. Es folgen die Fällung und Bestimmung des Berylliums mit $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, wie oben beschrieben. In Tab. 2 (S. 208) sind die Versuchsergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 2. *Mikrobestimmung von Beryllium in Gegenwart von je 0,5 ml der 0,1 n-Lösungen von $AlCl_3$, $FeCl_3$ und $MgCl_2$*

Nr.	$Be(NO_3)_2$-Lösung ml	Niederschlag* gewogen mg	Be gegeben mg	Be gefunden mg	Diff. mg
1	0,5	1,671	0,068	0,068	—
2	1,0	3,305	0,137	0,135	−0,002
3	2,0	6,718	0,274	0,275	+0,001

* $[Co(NH_3)_6][(H_2O)_2Be_2(CO_3)_2(OH)_3] \cdot 3\,H_2O$.

Die angeführten Ergebnisse zeigen, daß das Mikroverfahren auch zur Bestimmung des Berylliums in Gegenwart von Eisen, Aluminium und Magnesium geeignet ist.

Zusammenfassung

Es wird eine neue mikrogewichtsanalytische Bestimmungsmethode für Beryllium beschrieben, bei der das Beryllium in Form der komplexen Verbindung $[Co(NH_3)_6]\,[(H_2O)_2\,Be_2(CO_3)_2(OH)_3] \cdot 3\,H_2O$ gewogen wird.

Das vorgeschlagene Verfahren ist einfach und in der kurzen Zeit von 30—90 min leicht durchführbar.

Das Verfahren ist auch zur Bestimmung von Beryllium in Gegenwart von Eisen, Aluminium und Magnesium geeignet, wenn man die Begleitmetalle mittels ÄDTA (Natriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) maskiert.

Literatur

[1] Benedetti-Pichler, A. A.: diese Z. **64**, 427 (1924). — [2] Benedetti-Pichler, A. A., u. F. Schneider: Mikrochemie, Emich-Festschrift S. 1 (1930); vgl. diese Z. **87**, 44 (1932). — [3] Biltz, H., u. W. Biltz: Übungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie, 2. Aufl., 1913, S. 116. — [4] Biltz, W.: Z. anorg. Chem. **83**, 177 (1913). — [5] Fischer, H.: diese Z. **73**, 54 (1928). — [6] Motojima, K.: Bull. chem. Soc. Japan **29**, 29 (1956); vgl. diese Z. **155**, 353 (1957). — [7] Pirtea, Th. I.: Revista de Chimie (Bukarest, Rumänien) VII, 427 (1956). — [8] Přibil, R.: Komplexony v Chemické analyse, Praha 1953. — [9] Thurnwald, H., u. A. A. Benedetti-Pichler: Mikrochem. **11**, 200 (1932); vgl. diese Z. **99**, 453 (1934).

Dr. Theodor I. Pirtea, Spl. Independentii 89, Raion V. I. Lenin, Bukarest (Rumänien)

Aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der Universität „C. I. Parhon“
Bukarest (Rumänien)

Eine mikrogravimetrische Methode für die Bestimmung des Molybdäns allein und in Gegenwart anderer Elemente

Von
PETRU SPACU und CONSTANȚA GHEORGHIU

(Eingegangen am 13. August 1957)

In einer früheren Mitteilung[4,5] haben wir die Arbeitsbedingungen für eine makrogravimetrische Bestimmung des Molybdäns, allein oder in Gegenwart anderer Elemente, als Komplexverbindung von folgender Zusammensetzung $[MoS_4]\,[Cr(NH_3)_5Cl]$ angegeben.

Da diese Komplexverbindung sehr wenig löslich ist, lag es nahe, eine mikrogravimetrische Bestimmungsmethode des Molybdäns auf denselben Grundlagen zu entwickeln, besonders, da die einzige in der Literatur angegebene mikrogravimetrische Methode[2] für die Bestimmung des Molybdäns in organischen Verbindungen auf der Wägung des beim Glühen erhaltenen Molybdänoxyds (MoO_3) beruht.

Die von uns entwickelte Methode ist rasch und bequem, da alle Operationen in einem Mikrofilterbecher nach EMICH bei Zimmertemperatur ausgeführt werden.

Der kristalline, in Form von glänzenden Blättern erhaltene ziegelrote Niederschlag läßt sich sehr leicht filtrieren und kann nach dem Waschen mit Waschlösung, Alkohol, Äther und Trocknen im Vakuum als Verbindung $[MoS_4]\,[Cr(NH_3)_5Cl]$ gewogen werden.

Das benutzte Reagens $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$, kann man rein nach der Methode von O. CHRISTENSEN[1] unter Berücksichtigung von später angegebenen Veränderungen[3,5] herstellen (vgl. S. 211).

Ausführung der Analyse

Man bringt mit einer Mikrobürette 0,1—3 ml der Ammoniummolybdatlösung (2,150 mg Mo/ml) in einen Mikrofilterbecher nach EMICH, gibt einige Tropfen Ammoniaklösung hinzu und führt mehrere Minuten einen H_2S-Strom hindurch, bis die Lösung sich rot färbt. (Die Lösung darf nicht zu alkalisch sein, da sich sonst das Reagens zersetzt.) Die so erhaltene Thiomolybdatlösung wird mit einer konzentrierten, schwach ammoniakalischen $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$-Lösung im Überschuß versetzt, bis die Lösung die hellrote Farbe des Reagenses aufweist. Man schüttelt 3—5 min und filtriert dann den Niederschlag an der Wasserstrahlpumpe, indem man den EMICH-Becher umkehrt. Man wäscht den Niederschlag 2—3 mal mit einigen Tropfen einer Waschflüssigkeit, die 0,08 g Reagens und 0,05 ml Ammoniaklösung

auf 100 ml Wasser enthält, dann 2—3 mal mit je 0,5 ml 95%igem Alkohol, schließlich mit absolutem Alkohol und Äther und trocknet 5 min lang im Vakuum.

Der Umrechnungsfaktor *F* für Molybdän ist 0,2419.

In der Tab. 1 sind die nach unserer Methode erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 1

Nr.	Angewendet Mo mg	Gewogen $[MoS_4][Cr(NH_3)_5Cl]$ mg	Gefunden Mo mg	Differenz mg
1	2,365	9,776	2,3670	+ 0,0020
2	2,150	8,885	2,1493	— 0,0007
3	2,150	8,890	2,1505	+ 0,0005
4	2,150	8,895	2,1517	+ 0,0017
5	2,150	8,875	2,1469	— 0,0031
6	1,075	4,452	1,0769	+ 0,0019
7	0,860	3,551	0,8500	— 0,0010
8	0,645	2,660	0,6435	— 0,0015
9	0,430	1,779	0,4304	+ 0,0004
10	0,215	0,884	0,2138	— 0,0012

Tabelle 2

Nr.	Angewendet Mo mg	Gewogen $[MoS_4]\cdot[Cr(NH_3)_5Cl]$ mg	In Gegenwart von g	Komplexbildner	Gefunden Mo mg	Differenz mg
1	1,075	4,448	0,02 $NaCl$ 0,01 KCl	—	1,076	+ 0,001
2	1,505	6,240	0,02 $Al(NO_3)_3$ 0,005 Na_2WO_4	Ammonium-tartrat	1,508	+ 0,003
3	0,967	3,995	0,02 $CuSO_4$ 0,01 $FeCl_3$	KCN	0,9664	— 0,0006
4	1,075	4,450	0,01 $MgCl_2$ 0,01 $CaCl_2$ 0,01 $BaCl_2$	ÄDTA	1,0765	+ 0,0015
5	1,397	5,779	0,02 $AlCl_3$	ÄDTA	1,3979	+ 0,0009
6	1,182	4,878	0,05 $NiCl_2$ 0,01 $MnSO_4$ 0,007 $CoSO_4$ 0,01 $ZnSO_4$	ÄDTA	1,180	— 0,002
7	0,5375	2,220	0,01 NH_4VO_3	ÄDTA	0,537	— 0,0005

Diese Mikrobestimmung des Molybdäns kann auch in Gegenwart anderer Elemente angewendet werden, indem man diejenigen Ionen, welche störend wirken, vorher mit Komplexbildnern maskiert. Die Arbeitsweise ist im übrigen die gleiche wie oben angegeben.

Die Ionen der Alkalimetalle und des Ammoniums stören die quantitative Bestimmung des Molybdäns nicht.

Die Bestimmung des Molybdäns in Anwesenheit der Erdalkali-, Mg-, Zn-, Ni-, Co-, Mn-, Vanadat- und Al-Ionen wird nach Maskierung dieser Ionen mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) ausgeführt. Al-Ionen können auch mit Ammoniumtartrat gebunden werden.

In Gegenwart von Fe- und Cu-Ionen versetzt man die Lösung mit KCN im geringen Überschuß. Die Mn-, Co- und Zn-Ionen können ebenfalls als komplexe Cyanide blockiert werden.

Da die WO_4^{2-}-Ionen in Gegenwart von $(NH_4)_2S$ von dem Reagens gefällt werden, bindet man sie komplex mit Ammoniumtartrat, so daß das Molybdän auch in Gegenwart von Wolfram bestimmt werden kann.

Wenn Bleiionen vorhanden sind, werden sie als PbS gefällt und abfiltriert, in der Lösung wird das Molybdän wie oben bestimmt.

Die angegebene Methode kann nicht angewendet werden, wenn folgende Elemente zugegen sind: Be, Cd, Hg, Sn, Ti, Sb, Bi und U.

In der Tab. 2 sind die Ergebnisse der Bestimmungen des Molybdäns in Gegenwart anderer Elemente angegeben.

Die Darstellung des Reagenses

Man gibt zu 80 ml flüssigem Ammoniak, die sich in einem großen Reagensglas befinden, 0,05 g metallisches Natrium und 0,2 g Mohrsches Salz. Dann fügt man in kleinen Anteilen 10 g wasserfreies Chrom(III)-chlorid zu, läßt das Reagensglas bei Zimmertemperatur solange stehen, bis der Ammoniaküberschuß entweicht, filtriert die erhaltene Masse durch eine BÜCHNER-Nutsche und wäscht gut aus, bis das Filtrat farblos durchfließt. (Aus dem Filtrat kann durch Versetzen mit Salpetersäure das Nitrat des Chrom(III)-hexammins gewonnen werden.)

Das auf dem Filter verbleibende rote Produkt ist unreines Chrom(III)-pentamminchlorid. Um die Substanz rein zu erhalten, wird das rote Produkt mit Salzsäure einige Zeit in der Hitze digeriert und dann filtriert. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser vom Filter gelöst und das Filtrat in eisgekühlter konzentrierter Salzsäure aufgefangen. Man erhält so rotes kristallines $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$, welches mit wenig gekühltem Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen wird.

Die Erfahrung hat uns gezeigt, daß beim Arbeiten mit trockenem Ammoniak die Ausbeute an Chrom(III)-pentamminchlorid kleiner ist als bei Anwendung eines feuchteren Ammoniaks.

Zusammenfassung

Die von uns für die mikrogravimetrische Bestimmung des Molybdäns angegebene Methode, bei der das Reagens $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ benutzt wird, führt zu sehr guten Ergebnissen und ist bis jetzt die einzige mikrogravimetrische Methode für Molybdän, die auf der Bildung einer Komplexverbindung beruht.

Die vorgeschlagene Methode ist sehr rasch ausführbar, weil die Fällung bei Zimmertemperatur ausgeführt wird, der kristalline Niederschlag sofort abfiltriert, leicht gewaschen und im Vakuum getrocknet werden kann.

Die Analysendauer ist besonders kurz, wenn man alle Operationen in einem Mikrofilterbecher nach Emich ausführt.

Diese Methode gestattet die Bestimmung des Molybdäns in Gegenwart zahlreicher anderer Ionen wie der der Alkali- und Erdalkaliionen, der Ionen von Mg, Al, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, W, V. Störend wirken Be, Cd, Hg, Sn, Ti, Sb, Bi und U.

Literatur

[1] Christensen, O.: Z. anorg. allg. Chem. **4**, 229 (1889). — [2] Niederl, J., and E. Silbert: J. Amer. chem. Soc. **51**, 376 (1929). — [3] Oppegard, A. L., and J. C. Bailar jr.: Inorg. Syntheses, B. 3, S. 153 (1950). — [4] Spacu, G., u. C. Gheorghiu: Comunicările Academiei R. P. R. B. V, nr. 5, 853 (1955). — [5] Spacu, G., et C. Gheorghiu: Rev. Chim. **1**, 15 (1956); vgl. diese Z. **158**, 379 (1957).

Prof. Dr. P. Spacu, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Universität „C. I. Parhon" Bukarest (Rumänien), Splaiul Independenţei 89

Aus dem chemischen Laboratorium der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee Ges. m. b. H., Reutte/Tirol

Die Maskierung von Uran (VI) bei komplexometrischen Titrationen (p_H 10)

Von

E. Lassner und R. Scharf

(Eingegangen am 22. August 1957)

Das äußerst unspezifische Verhalten von Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) stellt den Analytiker immer wieder vor die Aufgabe, Maskierungsmittel für bestimmte Kationen zu suchen, um die komplexometrische Bestimmung anderer ohne vorhergehende Trennungen durchführen zu können.

Vorliegende Arbeit zeigt die Möglichkeit der komplexometrischen Titration von Zink, Cadmium, Magnesium, Calcium usw. in Gegenwart von Uran, wenn letzteres durch Wasserstoffperoxyd maskiert ist. Die Titration der oben genannten Kationen erfolgt in der bekannten Weise bei p_H 10 und unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indicator.

Eine ähnliche Arbeitsmethode zur Maskierung von Titan(IV) bei der Titration von Zink mit ÄDTA wurde von P. Wehber[7] vorgeschlagen.

Die Stabilität des Uran(VI)-ÄDTA-Komplexes im p_H-Bereich von 3—9,5, über die Brintzinger u. Hesse[1], Cabell[2], Hara u. West[4] und Gopala Rao u. Somidevamma[6] berichtet haben, ist gering, und bei $p_H > 10$ kommt es zur sofortigen Ausfällung von Uran. Den letzten Umstand benutzten Přibil u. Vorlíček[5] zur Abtrennung des Urans von Kationen, die mit ÄDTA stabilere Komplexe bilden.

In Gegenwart von Wasserstoffperoxyd zeigt sich auch bei höheren p_H-Werten keine Niederschlagsbildung, sondern lediglich die bekannte, intensive Gelbfärbung. CHENG u. LOTT[3] zeigen, daß sich der H_2O_2-Komplex mit einem Zusatz von Nitrilotriessigsäure (NTE) zur photometrischen Bestimmung des Urans eignet.

Versetzt man eine saure Uranylsalzlösung mit ÄDTA und Wasserstoffperoxyd, macht anschließend ammoniakalisch und bestimmt das ÄDTA durch Titration mit Magnesiumlösung und Eriochromschwarz T als Indicator, so findet man die volle, ursprünglich zugesetzte ÄDTA-Menge wieder. Dies bedeutet, daß entweder keine Komplexbildung zwischen ÄDTA-Wasserstoffperoxyd-Uran vorliegt oder daß die Stabilitätskonstante geringer als die des Magnesiums-ÄDTA-Komplexes ist.

Es scheinen jedoch auch stabilere Mischkomplexe zwischen ÄDTA-Wasserstoffperoxyd-Uran(VI) zu existieren, die erst bei höheren Temperaturen gebildet werden. Über eine titrimetrische Bestimmung von Uran, die diesen Effekt ausnützt, soll demnächst berichtet werden.

Die vorgenannten Umstände ermöglichten die Bestimmung von Magnesium, Zink usw. neben Uran. Da jedoch die Anwesenheit obiger Kationen im ammoniakalischen Medium — auch bei Wasserstoffperoxydzusatz — zu einer Niederschlagsbildung mit Uran führt, ist man gezwungen, im sauren Medium einen Überschuß an ÄDTA zuzusetzen, dann auf p_H 10 zu bringen und mit Magnesiumlösung rückzutitrieren.

Die gelbe Eigenfarbe des Wasserstoffperoxyd-Uran-Komplexes bewirkt, daß der normale Farbumschlag von Eriochromschwarz T (Rot-Blau) nach Rot-Grün verändert wird. Die starke Farbintensität des Komplexes verbietet es bei höheren Urankonzentrationen als 100 mg je 200 ml Lösung zu titrieren, da der Farbumschlag des Indicators dann nur mehr undeutlich erkennbar wird.

Eine Oxydation von Eriochromschwarz T durch Wasserstoffperoxyd ist nicht zu beobachten, solange man bei Zimmertemperatur arbeitet.

Experimentelles

Arbeitsvorschrift

Zur Titration von Zink neben Uran versetzt man die saure Probelösung mit einem Überschuß an 0,05 m ÄDTA-Lösung, dann mit 2 ml Wasserstoffperoxyd und macht ammoniakalisch. Nach Zugabe von 20 ml Pufferlösung und einer Spatelspitze Indicator, titriert man mit 0,05 m Magnesiumlösung bis zum Auftreten der ersten Rotfärbung. Der auf ÄDTA-Menge umgerechnete Magnesiumverbrauch wird von den vorgelegten Millilitern ÄDTA-Lösung in Abzug gebracht. Diese Differenz ist der Zinkmenge äquivalent.

Die Titration von Cadmium, Calcium und Magnesium erfolgt nach derselben Arbeitsvorschrift.

Lösungen und Reagentien

0,05 m ÄDTA-Lösung: Man löst 18,613 g Titriplex (Fa. Merck) in Wasser und füllt auf 1 Liter auf.

0.05 m Magnesiumlösung: Man löst eine entsprechende Menge Magnesiumsalz in 1 Liter Wasser. Den genauen Titer der Lösung ermittelt man durch Stellen mit der ÄDTA-Lösung.

Pufferlösung p_H 10: 54 g Ammoniumchlorid und 350 ml Ammoniak (25%ig) werden mit Wasser zu einem Liter aufgefüllt.

Eriochromschwarz T: feste Verreibung mit p. a. Natriumchlorid 1:100.

30%iges Wasserstoffperoxyd.

Uranlösung: Uranylacetat p. a. wird unter Zusatz von etwas Essigsäure in Wasser gelöst.

Sonstige Metallsalzlösungen wurden durch Auflösen von p. a. Reagentien hergestellt; der Gehalt der Lösungen wurde durch komplexometrische Titration ermittelt.

Resultate

Tab. 1 zeigt einige Titrationsergebnisse.

Tabelle 1

gegeben mg	gefunden mg	Differenz mg	anwesend mg U
16,4 Zn	16,3 Zn	— 0,1	30
16,4 Zn	16,3 Zn	— 0,1	50
8,2 Zn	8,3 Zn	+ 0,1	100
6,63 Mg	6,63 Mg	0,00	30
6,63 Mg	6,63 Mg	0,00	50
13,26 Mg	13,21 Mg	— 0,05	100

Zusammenfassung

An Hand von komplexometrischen Magnesium- und Zinktitrationen wird die Wirksamkeit der Wasserstoffperoxydmaskierung des Urans gegenüber ÄDTA und Eriochromschwarz T gezeigt.

Literatur

[1] Brintzinger, H., u. G. Hesse: Z. anorg. allg. Chem. **249**, 113 (1942). — [2] Cabell, M. J.: Analyst **77**, 859 (1952). — [3] Cheng, K. L., and P. F. Lott: Analyt. Chemistry **28**, 462 (1956); vgl. diese Z. **154**, 139 (1957). — [4] Hara, R., u. Ph. W. West: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 285 (1955); vgl. diese Z. **148**, 233 (1955/56). — [5] Přibil, R., and J. Vorlíček: Chem. Listy **46**, 216 (1952); vgl. diese Z. **139**, 130 (1953). — [6] Rao, G. Gopala, u. G. Somidevamma: diese Z. **157**, 257 (1957). — [7] Wehber, P.: diese J. **154**, 182 (1957).

Dipl.-Ing. Dr. techn. Erik Lassner, Metallwerk Plansee Ges. m. b. H., Reutte/Tirol, Österreich

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Spektralanalyse. K. KIMURA und K. SAITO[1] haben das *Eindringen der Probenlösung in Kohleelektroden bei spektrochemischen Analysen* mit Hilfe der *radioaktiven Indicatormethode* untersucht. Als Indicator benutzen sie das Zinkisotop 65 mit seiner Positronenstrahlung von 245 d Halbwertszeit. Nachdem zwischen den Elektroden schon bestimmte Zeiten ein Bogen gebrannt hat, lassen sie sie auf 60°C abkühlen und tropfen langsam die Probenlösung (0,24 g Bleinitrat und 0.11 mg Zink als Chlorid im ml) auf, so daß jeweils der vorangegangene Tropfen eingesickert ist, bevor der nächste aufgetropft wird. Die Elektrode wird nach dem Trocknen in Scheiben geschnitten, deren exakter Abstand von der Spitze gemessen wird. Die Intensität der Strahlung wird bezogen auf 10 mg Kohlepulver gemessen. Diese Messungen werden an verschiedenen Fabrikaten durchgeführt und zum Teil mit photographischen Messungen verglichen, bei denen die Kohleelektrode längs durchgeschnitten wird und 6 Tage lang auf Kodak-Röntgenfilm gelegt wird. Die Ergebnisse zeigen, daß das Zink bis zu 24 mm tief in die Elektrode eindringt und einige Millimeter unterhalb der Oberfläche angereichert ist. Die Eindringtiefe hängt nicht von der Härte der Elektroden, jedoch stark von der Vorbehandlung und der Porosität ab, die durch: $p = (d_0 - d)/d_0$ definiert wird, wobei d_0 die Dichte ist, wie sie sich aus dem Gewicht und den geometrischen Abmessungen errechnet, während d die mit dem Pyknometer und Benzol gemessene Dichte ist. Die Verff. finden weiter, daß es wenig Einfluß ausübt, wenn die Elektrode vor dem Auftropfen mit organischen Lösungsmitteln benetzt worden ist. F. ROSENDAHL

H. SPECKER und H. HARTKAMP[2] berichten über die *chemischen Vorbereitungen zur spektrochemischen und photometrischen Spurenanalyse*. Die Verff. behandeln zunächst als wichtigste dieser vorbereitenden Operationen die Spurenanreicherung, d. h. die Abtrennung störender Hauptbestandteile von den Spuren und ihre methodischen Grundlagen, ferner die zur Bewertung von Anreicherungen und Spurenbestimmungen notwendigen Kenngrößen Störpegel, Sicherheit und Nachweisgrenze. Als Anreicherungsverfahren kommen neben der Spurenfällung vor allem Extraktionsreaktionen in Betracht, bei denen methodisch zwei Typen zu unterscheiden sind, nämlich 1. die Extraktion der Spuren und 2. die selektive Extraktion der Hauptbestandteile. Das erstgenannte Verfahren ist besonders dann anwendbar, wenn Schwermetallspuren, die sich mit organischen Reagentien als Innerkomplexe extrahieren lassen, in silicatischem Grundmaterial oder neben Alkalien, Erdalkalien oder Erdmetallen als Hauptbestandteilen zu bestimmen sind, z. B. bei der Spurenbestimmung in Ackerböden[3] und Pflanzenaschen. Sind auch die Hauptbestandteile Schwer- bzw. Übergangsmetalle, dann lassen sie sich vielfach durch Ausschütteln ihrer Halogenide oder Halogenokomplexe mit organischen Lösungsmitteln, z. B. aliphatischen und cyclischen Äthern und Ketonen, Carbonsäure- und Phosphor-

[1] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 1—3 (1957). Univ. Tokyo, Hongo, Tokyo (Japan).

[2] Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **10**, 117—122 (1957). Inst. Spektrochem. angew. Spektroskop., Dortmund u. Univ. Münster/Westf.

[3] STETTER, A., und H. EXLER: Naturwissenschaften **42**, 45 (1955); vgl. diese Z. **155**, 58 (1957).

säureestern selektiv abtrennen. Als Beispiele führen die Verff. u. a. die Spurenanreicherung in Pyriten und Markasiten an, wobei durch Extraktion mit Isobutylmethylketon aus 7n Salzsäure das Eisen (Hauptbestandteil) praktisch quantitativ von den Elementen Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Ce, Ti, Zr, Sn, Pb, Th, As, Sb, Bi, Cu, Zn, Cd, V, Cr, Mo, U, Mn, Co und Ni getrennt werden kann. Außerordentlich hohe Verteilungskoeffizienten lassen sich beim Eisen mit Phosphorsäureestern erzielen. Zahlreiche selektive Extraktionsreaktionen lassen sich auch mit Cyclohexanon oder Tetrahydrofuran als organischem Lösungsmittel ausführen, die typische Beispiele für den spezifischen Einfluß des organischen Lösungsmittels auf den Trenn- und Anreicherungsfaktor darstellen. H. Specker

Gaschromatographie. S. A. Greene[1] beschreibt die Anwendung der Gaschromatographie zur *Untersuchung von Reaktionsprodukten*, die unmittelbar vor der gaschromatographischen Säule in einem gesonderten „Reaktor" (~ 30 cm langes Stahlrohr mit einem Durchmesser von ~ 0,6 cm) entstehen und von dem Trägergas in den Gaschromatographen gespült werden. Zu den Untersuchungen wird ein normaler Gaschromatograph herangezogen, der mit ~ 3 m langen Säulen (~ 0,6 cm ⌀, heizbar im Ölbad auf 240°C) aus Aluminiumoxyd oder Aktivkohle (40—60 mesh) ausgerüstet werden kann. Das Trägergas Helium strömt mit einer Geschwindigkeit von 50 ml/min, als Detektor dient eine Gow-Mac-Wärmeleitfähigkeitszelle. Meß- und Bezugsquelle liegen nicht hintereinander, sondern parallel im System, die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases kann in beiden Teilen geregelt werden. Als Beispiele der Anwendungsmöglichkeit werden die Ergebnisse von 3 Reaktionen mitgeteilt: a) Gaschromatographische Trennung der Reaktionsprodukte von 1 ml Luft und einer im Reaktor auf Rotglut erhitzten Aktivkohlemenge (~ 5 × 0,6 cm). Die zur Auftrennung verwendete Aktivkohlesäule wird zur leichteren Elution des Kohlendioxyds in 40 min auf 160°C geheizt. — b) Gaschromatographische Trennung der durch thermische Zersetzung im Reaktor aus 20 mg Aceton entstandenen Produkte mit Hilfe einer Aluminiumoxydsäule, die innerhalb 20 min auf 80°C erhitzt wird. Das Chromatogramm zeigt Banden von Wasserstoff, Kohlenmonoxyd, Methan, Äthan und Äthylen. — c) Desgleichen gibt ein Chromatogramm die Zersetzungsprodukte von 30 mg n-Pentan wieder (Wasserstoff, Methan, Äthan, Äthylen, Propan, Propylen, Butene), die mit einer Aluminiumoxydsäule durch Erhitzen auf 170°C innerhalb von 60 min getrennt werden. — Es wird darauf hingewiesen, daß auch quantitative Analysen ohne weiteres möglich sind. Veränderungen im Aufbau und der Arbeitsweise des Reaktors lassen ganz verschiedenartige Studien mit dieser Methode zu.

P. Whatmough[2] berichtet über *einen Gaschromatographen zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan in Grubenluft*. Es werden dazu eine etwa 2 m lange, mit Aktivkohle gefüllte Säule (ungefähr 5 mm ⌀), ein Platindrahtkatharometer (angeordnet in der üblichen Brückenschaltung) und ein 1 mV-Potentiometer verwendet. Säule und Katharometer befinden sich in einem auf 30 ± 0,05° C gehaltenen Ölbad. Als Trägergas dient normalerweise sauerstofffreier Stickstoff und in Fällen, in denen hohe Empfindlichkeit erwünscht ist, Argon. Zur Kompensation von Druckschwankungen strömt das Trägergas vorher durch eine zweite, für die Probe nicht erreichbare Säule. Mit einem Druck von 14 cm Quecksilbersäule auf den Säulenquerschnitt wird eine Fließgeschwindigkeit von 50 ml min erreicht. Das Probenvolumen beträgt 10 ml. Bei der angegebenen Arbeitsweise wird der Wasserstoff nach 40 sec, das Methan nach 2,5 min eluiert. Die Reproduzierbarkeit wird mit besser als

[1] J. chem. Educat. **34**, 194—195 (1957). Aerojet-General Corp., Azusa, Calif.

[2] Nature (London) **179**, 911—912 (1957). Central Lab., North Western Division, National Coal Board, Pendlebury, Manchester (England).

+ 0,005% Wasserstoff angegeben; die kleinste bestimmbare Menge soll 0,005% betragen. Die Spitzenhöhen der Banden sind über einen weiten Bereich proportional der Konzentration. Infolge der geringeren Wärmeleitfähigkeit ist die Empfindlichkeit der Apparatur für Methan kleiner als für Wasserstoff. D. JENTZSCH

Chromatographie. *Empfindlichkeit einiger chromatographischer Sprühreagentien.* G. B. HEISIG und F. H. POLLARD[1] beschreiben die Nachweisempfindlichkeit von 26 Kationen (*Ag, Hg*I*, Hg*II*, Pb, Cu, Bi, Cd, As*III*, Sb*III*, Sn*IV*, Co, Ni, Fe*III*, Al, Cr, Mn, Zn, Ba, Sr, Ca, Mg, Na, K, NH*$_4$*$^+$*) mit 18 verschiedenen Sprühreagentien für Reaktionen auf Filterpapier (Whatman Nr. 1). Mit einer Spezialpipette werden von jedem Kation 0,00127 ml der 5 Standardlösungen auf das Papier gebracht. Die konzentrierte Lösung enthält 5 g Kation/l, die übrigen 4 sind jeweils im Verhältnis 1 : 10 weiterverdünnt. Damit kommen Mengen von 6,4; $6{,}4 \cdot 10^{-1}$; $6{,}4 \cdot 10^{-2}$; $6{,}4 \cdot 10^{-3}$ und $6{,}4 \cdot 10^{-4}$ μg zur Anwendung. Nach dem Besprühen und Trocknen der Papierstreifen wird (wenn nötig) mit Ammoniak bedampft und die entstandene Färbung mit 2 Papieren verglichen, die folgendermaßen präpariert sind: 1. Kationenlösung mit Ammoniak bedampft, 2. Wasserfleck mit Sprühreagens und Ammoniak behandelt. Die kleinste Kationenkonzentration, deren Fleck noch nach der Behandlung eine entsprechende Färbung oder Fluorescenz zeigt, wird als Nachweisgrenze angegeben. Die erhaltenen Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt. Die dabei durch Versprühen erreichte Empfindlichkeit unterscheidet sich meist nur wenig von der bei den entsprechenden Tüpfelreaktionen nach FEIGL. Die Fluorescenznachweise mit Oxin sind in einigen Fällen (Zn, Ba, Sr, Ca, Mg) empfindlicher als die Farbreaktionen.

H. VAN HORST, V. JURKOVICH und Y. CARSTENS[2] untersuchten die *Reproduzierbarkeit von Absorptionsmessungen an ungefärbten und gefärbten Chromatographiepapieren*, die nach Betüpfeln und Besprühen verschiedenen Bedingungen (Licht, Hitze, Feuchtigkeit) ausgesetzt waren. Für die Absorptionsmessungen wurde ein Photovoltdensitometer Modell 525 verwendet, das in seiner Meßapparatur ein 570 mμ-Filter und 3 wahlweise zu benutzende Aperturblenden (runde Blende $\varnothing$ 2 mm, Rechteckblende 6 × 1 mm, Rechteckblende 25 × 1 mm) enthielt. Die Messungen wurden über eine Papierlänge von 100 mm im Abstand von 1 mm durchgeführt. Für die Untersuchungen an gefärbten Papieren wurde die Sorte Whatman Nr. 4 in 1,25 cm breiten und 58,5 cm langen Streifen herangezogen. Die *Aminosäuren Histidin, Serin und Ornithin* dienten als Versuchssubstanzen (jeweils 1 μl einer 0,008 m Lösung), das Laufmittel war ein Gemisch aus 1-Butanol, Eisessig und Pufferlösung (Kaliumchlorid-Salzsäure, p_H 3,8) im Mischungsverhältnis 25 : 12 : 12. Das zur Farbreaktion notwendige Ninhydrin kam entweder als Sprühreagens (0,3%ige wäßrige Butanollösung) oder im Laufmittel gelöst (1-Butanol, Eisessig, Puffer und 2,5%ige wäßrige Ninhydrinlösung im Verhältnis 25 : 12 : 6 : 6) zur Anwendung. An 16 verschiedenen Papiersorten wurde die Absorption an einzelnen Streifen (längs und quer aus großen, nicht vorbehandelten Bögen herausgeschnitten) gemessen. Für mehr als die Hälfte waren die Schwankungen erträglich; sie erreichten allerdings bei den für hohe Fließgeschwindigkeiten geeigneten Papieren (Whatman Nr. 4, Nr. 41 H und Nr. 54) Änderungen bis zu 32%. — Chromatogramme, die nach der Farbentwicklung dem Tageslicht ausgesetzt worden waren, zeigten innerhalb der ersten beiden Tage eine Absorptionszunahme, dann eine Abnahme um etwa 20% bis zum 28. Tag. Für Serin und Histidin wurde eine höhere Absorption erhalten, wenn die Farbentwicklung durch 3stündige Einwirkung bei 25°C vorgenommen wurde. Es konnte daraus auf einen Substanzverlust beim Erhitzen auf 60°C innerhalb von 5 min (2. Entwicklungsmethode) geschlossen wer-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 234—237 (1957). Univ. Bristol (England).
[2] Analyt. Chemistry **29**, 788—791 (1957). Marycrest Coll. Davenport, Iowa (USA).

den. — 4 Serinchromatogramme wurden nach der Farbentwicklung (5 min auf 60°C erhitzt) unter Atmosphärenbedingungen im künstlichen Licht, Tageslicht oder im Dunkeln, sowie in einem abgedunkelten Exsiccator aufbewahrt und die Absorptionsänderungen über 28 Tage verfolgt. Die im Dunkeln aufbewahrten Chromatogramme zeigten die geringsten Absorptionsänderungen; bei Aufbewahrung im dunklen Exsiccator blieb die Absorption fast konstant.

G. G. Blake[1] setzt seine Mitteilungen[2] über die Anwendung seiner *Radiofrequenzmethode* fort und beschreibt eine *konduktometrische Zelle*, die in den zur Zonenlokalisierung dienenden Apparat eingebaut werden kann. Nach der Lokalisierung der einzelnen chromatographischen Flecken schneidet man sie aus dem Chromatogramm aus, extrahiert die Substanzen in der oben erwähnten konduktometrischen Zelle mit Wasser (im allgemeinen 2 ml) und mißt dann mit Hilfe des Gerätes die Leitfähigkeitsänderungen. Ein Vergleich mit einer entsprechenden Standardlösung ermöglicht quantitative Analysen. Durch diese Arbeitsweise werden die Meßergebnisse unabhängig von der Luftfeuchtigkeit. Die Dimensionen der konduktometrischen Zelle sind in einer Skizze angegeben. D. Jentzsch

Einen Mikroentsalzer für die qualitative Papierchromatographie von Aminosäuren geben G. Zweig und S. L. Hood[3] an. Im Prinzip handelt es sich um eine Verkleinerung der Apparatur von R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin[4] mit dem Unterschied, daß das Quecksilber aus einem erhöhten Reservoir nachläuft. Die Konstruktion geht aus der schematischen Abb. 1 hervor. Das Trichtergefäß der Quecksilberkathode *B* besitzt eine kleine Ausgußtülle, aus der das Quecksilber abtropft. Das Anodengefäß *A* ist unten mit Cellophan verschlossen, das durch einen Gummiring gehalten wird, und mit 1%iger Schwefelsäure gefüllt, die während des Betriebes langsam durchfließt. Die Anode besteht aus Platin. Der zu entsalzende Tropfen (2,5—25 μl) auf dem Papier wird feucht zwischen Anode und Kathode gebracht. Man öffnet *E* langsam, bis das Amperemeter Strom anzeigt, der 40 Milliamp. nicht übersteigen darf, und beginnt die Entsalzung mit weniger als 10 V. Man steigert die Spannung auf 30 V. Die Entsalzung ist beendet, wenn der Strom bei dieser Spannung unter 15 Milliamp. sinkt. 5 μl einer 1%igen Natriumchloridlösung sind in 2 min und 25 μl Harn in 5 min entsalzt. Vorher eingetrocknete Tropfen müssen vor der Entsalzung wieder mit etwa 5 μl Wasser angefeuchtet werden. E. Müller, Würzburg

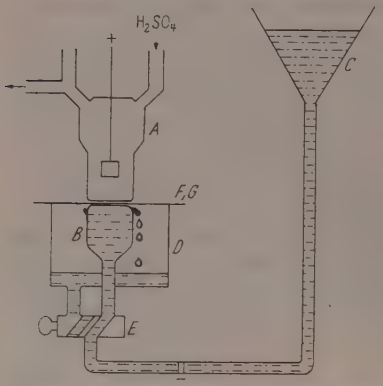


Abb. 1. Mikroentsalzer nach Zweig und Hood. *A* Anodenzelle, *B* Kathode, *C* Quecksilberniveaugefäß, *D* Gefäß aus Plastikmasse, *E* Dreiweghahn, *F* Deckplatte aus durchsichtigem Kunststoff, *G* Filterpapierauflage

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 238—241 (1957). Univ. Sydney (Australien).

[2] Blake, G. G.: Vgl. diese Z. **157**, 437 (1957), wo frühere Literatur angegeben ist.

[3] Analyt. Chemistry **29**, 438—441 (1957). Kettering Foundation, Yellow Springs, Ohio (USA).

[4] Biochemic. J. **41**, 590 (1947).

J. E. PHILIP und J. R. SCHENCK[1] beschreiben einen Fraktionsschneider, der sich für das Sammeln von 0,5—20 l in der Chromatographie eignet. Bei dem nur aus Glas bestehenden Gerät (Abb. 2) tritt in *A* das aus der chromatographischen Säule kommende Eluat in das *T*-Rohr (10 mm äußerer Durchmesser) des Fraktionsschneiders ein und läuft über den hohlen Schwimmer *B* in das Sammelgefäß. Mehrere Einkerbungen bei *C* sorgen für ein schnelles Abfließen der Flüssigkeit. Erreicht die Flüssigkeitsoberfläche das untere Ende des Glasrohres *D*, so steigt sie in ihm und dem *T*-Rohr auf, bis sie den Schwimmer erreicht, drückt diesen gegen die obere Verjüngung; das Eluat fließt über *E* in das nächste Sammelgefäß, dem wiederum ein solcher Fraktionsschneider vorgeschaltet sein kann. Beim Versuchsende wird die Verbindung zur chromatographischen Säule gelöst und die waagerechten Rohrstücke der *T*-Rohre werden mit Luft leergeblasen. Das über dem Schwimmer bis zur Rohrverzweigung stehende Volumen gibt leicht Fehler bei den Gehaltsbestimmungen der Fraktionen. Durch Anheben des Stopfens läuft diese Flüssigkeit jedoch noch in das entsprechende Sammelgefäß. Es empfiehlt sich deshalb, das Leervolumen über dem Schwimmer bis zum waagerechten Rohr möglichst klein zu halten. Das zu sammelnde Volumen kann im voraus durch die Eintauchtiefe des Glasrohres *D* eingestellt werden.

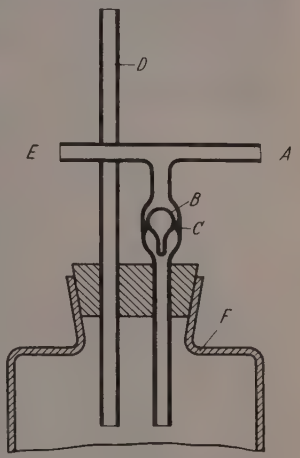


Abb. 2. Fraktionsschneider nach PHILIP u. SCHENCK

D. JENTZSCH

Papierelektrophorese. W. TEICHMANN und G. SCHMIDT[2] berichten über die Anwendung eines neuen Plastes „Difo P" (Inst. f. Chem. u. Technol. d. Plaste, Leipzig O 5) zum Transparentmachen der Papierstreifen aus papierchromatographischen oder papierelektrophoretischen Verfahren. „Difo P" ist eine wachsähnliche Substanz, die zwischen 35 und 45°C zu einer wasserklaren, farblosen Flüssigkeit schmilzt, mit der die Papiere getränkt werden können. Mit Aminen als stabilisierendem Zusatz ist ein Erhitzen auf 150°C möglich. Das Plast ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln leicht löslich, sein Brechungsindex beträgt $n_D = 1{,}485$. Die getränkten Papierstreifen sind beim Aufhängen in einem Kühlraum nach 10—15 min trocken, bei Zimmertemperatur kann nach etwa 2 Std mit der direktphotometrischen Auswertung begonnen werden. Zur Charakterisierung der aufhellenden Wirkung der Transparenzmittel wird die Extinktionsdifferenz zwischen getränktem und ungetränktem Papier für „Difo P" und für den Polyurethankunstharzlack „Herbopan-Überzugslack farblos" (Hersteller: Lackfabrik Herbig-Haarhaus, Köln-Bickendorf) an 7 verschiedenen Papiersorten angegeben. Die Wirkung des „Difo P" erreicht dabei nicht ganz die des anderen Transparenzmittels. — Weiterhin wird der Einfluß des Imprägnierens mit „Difo P" auf zahlreiche, häufig angewendete Farbreaktionen aus der Eiweißelektrophorese, der Aminosäurenpapierchromatographie und der Zuckerpapierchromatographie untersucht. Es konnten keine Veränderungen gegenüber ungetränktem Papier festgestellt werden. Die stabilisierende Wirkung des Plastes auf die Ninhydrin- und Natrium-β-naphthochinonsulfonatfär-

[1] Analyt. Chemistry **29**, 170 (1957). Abbott Lab., North Chicago, Ill. (USA).
[2] Pharmazie **12**, 80—82 (1957). Bezirkskrankenhaus St. Georg, Leipzig.

bung ist geringer als die des Polyurethankunstharzlackes. Andererseits ist die Eigenfluorescenz des Plastes geringer, was für Fluorescenzanalysen Vorteile bietet. Quantitative Vergleiche werden mit Färbungen von Amidoschwarz 10 B auf Schl. & Sch.-Papier 2043b durchgeführt. Die Versuchsreihen (30 Einzelmessungen) mit den beiden Transparenzmitteln haben praktisch die gleichen Ergebnisse, die sich nur im Bereich der methodischen Fehlerbreite unterscheiden. D. Jentzsch

M. Girard und F. Rousselet[1] haben die *optimalen Bedingungen für die Entfernung des Farbstoffüberschusses aus gefärbten Zonen bei der papierelektrophoretischen Analyse der Proteine* unter Verwendung von Amidoschwarz untersucht und als vorteilhaftes Gerät zur Entfärbung in Ablehnung der Verwendung eines Soxhlet- oder eines Kumagawa-Geräts den in Abb. 1 wiedergegebenen Extraktionsapparat empfohlen. Teil *A* ist zur Aufnahme von 6 aufgerollten 10 cm-Streifen vorgesehen, im Kolben *B* werden 200 ml Entfärbelösung destilliert, so daß schließlich eine kontinuierliche Entfärbung erfolgt, da der Apparat ohne Siphon arbeitet. Da aus einem Methanol-Eisessiggemisch (9:1) vorwiegend Methanol abdestilliert, wird die Vorlage von vornherein mit diesem Gemisch gefüllt, so daß sich erst langsam Konzentrationsänderungen einstellen. Auf diese Weise im Untergrund völlig entfärbte Pherogramme zeigen bei der Auswertung des Albumin-Globulinverhältnisses einer Probe bis zu 20% höhere Werte als bei der üblichen Entfärbung. Bei Entfärben während 1 Std wird die „Grenzentfärbung" erreicht, die Voraussetzung für beste Resultate ist. K. Cruse.

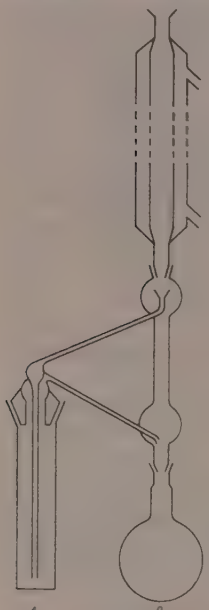


Abb. 1. Extraktionsapparat für Pherogramme nach Girard u. Mitarb.

Polarographie. *Über neuere polarographische Untersuchungen* hat K. Schwabe[2] in Fortführung einer früheren Übersicht[3] berichtet. Behandelt werden: 1. *Eine polarographische Vollanalyse von Weichblei*, ausgehend von vier Lösungen der Probe zur Analyse auf Cu und Bi und auf As, Sb und Sn; 2. die Polarographie organischer Verbindungen, insbesondere die *o-Kresolbestimmung* und die *Bestimmung von Harncorticoiden*; 3. der *Zusammenhang zwischen Konstitution und Halbstufenpotentialen organischer Verbindungen* und 4. der Einfluß organischer Lösungsmittel auf die Stufenhöhe und Halbstufenpotentiale, über den auch an anderer Stelle[4] ausführlich berichtet wird. Bezüglich der Analysenvorschriften dieses umfangreichen Berichts muß auf das Original verwiesen werden. K. Cruse

P. V. Peurifoy und W. G. Schrenk[5] untersuchen Brauchbarkeit, Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit der von P. Arthur, J. C. Komyathy, R. F. Maness und H. W. Vaughan[6] entwickelten *stationären Quecksilberelektrode* kleinen Durch-

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **38**, 1089—1095 (1956). Hôpital Lariboisiere, Paris.
[2] Chem. Techn. **9**, 129—139 (1957). Techn. Hochsch., Dresden.
[3] Schwabe, K.: Forsch. u. Fortschr. **28**, 1, 48 (1954); vgl. diese Z. **147**, 29 (1955).
[4] Schwabe, K.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 484 (1957).
[5] Analyt. Chemistry **29**, 410—414 (1957). Agric. Exp. Station, Manhattan, Kan.
[6] Analyt. Chemistry **27**, 895—898 (1955). Agric. Mechan. Coll., Stillwater, Okla.

messers, bei der die angrenzende Lösung durch ein rotierendes Glasrohr (dessen unteres Ende konzentrisch 5 mm über das Ende des vertikal angebrachten Elektrodenrohres ragt), gerührt wird (vgl. Abb. 2). Die mit dieser Anordnung erhaltenen Stromspannungskurven sind glatt, die Restströme klein und die Diffusionsströme 2- bis 4mal größer als die mit der Hg-Tropfelektrode gefundenen. Die Halbstufenpotentiale liegen im allgemeinen negativer als die entsprechenden Werte an der Hg-Tropfelektrode. Konzentrationen bis zu $5 \cdot 10^{-7}$ m sind bestimmbar, wobei in einigen Fällen eine Genauigkeit von 0,4% erreicht wird. Folgende anorganische Ionen werden untersucht: *Wismut, Cadmium, Kupfer, Kobalt, Blei, Antimon, Zinn[II], Thallium, Uran* (als UO_2^{2+}), *Bromid* und *Thiosulfat*. Von diesen geben Bi, Cd, Pb, Sn, Tl und Thiosulfat gut auswertbare Wellen, weniger gute geben Sb und UO_2^{2+} und schlecht ausgebildete Co und Bromid. Pb und Cd können in befriedigender Weise nebeneinander bestimmt werden. Von den untersuchten organischen Stoffen *Benzil(I), 1,3-Dinitrobenzol(II), Maleinsäure(III)* und *Oxalsäure(IV)* sind die Kurven von II gut ausgeprägt, die von I und III mäßig gut und die von IV unbrauchbar. — *Experimentelles.* Verwendet wird die von P. Arthur u. Mitarb. beschriebene Elektrolysenzelle (Abb. 2) mit geringfügigen Abänderungen zur leichteren Handhabung. Für die Indicatorelektrode wird ein Glasrohr mit einem inneren Durchmesser von 2,8 mm, überzogen mit Ceresin, benutzt; als Bezugselektrode dient die gesätt. Kalomelelektrode. Der Rührer besteht aus einem 6,3 cm langen Glasrohr von 0,74 cm innerer Weite; die Rührgeschwindigkeit beträgt 600 ± 50 U/min. Alle Messungen werden bei 25 ± 0,2° C ausgeführt. Man bringt 17 ml Lösung in die Meßzelle, entlüftet 15 min mit N_2, der über alkalischer Pyrogallollösung von O_2 befreit worden ist, senkt gegen Ende der Entlüftungsperiode den Hg-Meniskus der Elektrode mit Hilfe des Niveaugefäßes einige Millimeter für einige Minuten, bringt dann in genau gleiche Höhe mit dem Ende des Elektrodenrohres und polarographiert. Nach jeder Aufnahme werden zur Reinigung einige Hg-Tropfen aus dem Elektrodenrohr herausgedrückt. Nelly Konopik

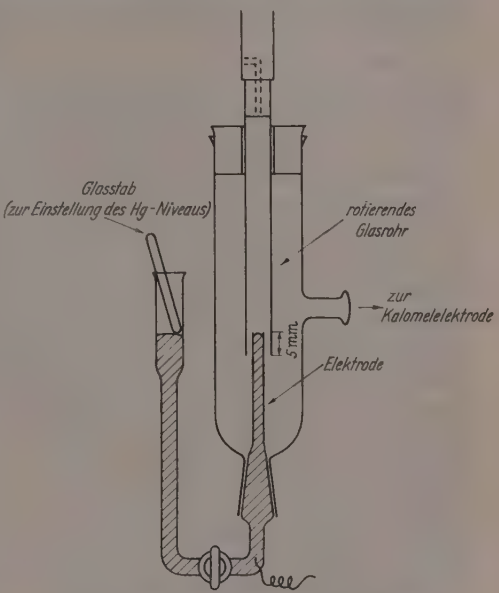


Abb. 2. Elektrolysenzelle nach Arthur u. Mitarb.

Der Einfluß von verschiedenen Faktoren auf die elektrolytische Abscheidung von Metallspuren bei gleichzeitiger Entwicklung von viel Wasserstoff wird von H. Coriou, J. Huré und J. Coursier[1] untersucht. Die Lösungen waren 10^{-4} bis

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 357—364 (1957). École Supérieure de Physique et de Chimie, Paris, u. Commissariat à l'Énergie Atomique, Saclay (Frankr.).

10^{-3} m an dem betreffenden Metall, meist Cu^{2+} oder Fe^{2-}; die Kathode bestand aus Quecksilber oder Platin. Der durch das Kation transportierte Stromanteil steigt mit der Oberflächengröße der Kathode, mit der Stromstärke und der Temperatur, er fällt mit dem Volumen, der Viscosität und der Säurekonzentration. Rühren hat nur bei der Hg-Kathode einen deutlichen Einfluß; auch die Geschwindigkeit, mit der die Hg-Kathode erneuert wird (6 ml/Std) macht sich bemerkbar. G. Denk

Säure-Base-Titration in Essig-Ameisensäure-Gemischen. A. M. Škodin, L. I. Karkuzaki und M. T. Chimenko[1] weisen entgegen den Angaben von O. Tomíček und P. Vidner[2] nach, daß man starke Säuren in einem Ameisen-Essigsäuregemisch sehr wohl mit einer schwachen Base potentiometrisch titrieren kann. Die Titrationen wurden mit einem Hoch-Ohm-Potentiometer („PPTW-1", mit Lampenverstärker LU-2) durchgeführt. Als Indicatorelektrode diente die Chinhydronelektrode, als Vergleichselektrode die AgCl-Elektrode (eingetaucht in eine in Essigsäure gesättigte KCl-Lösung), wodurch das Phasengrenzpotential vermieden wurde. Die Kette hatte daher die Form: Pt Säure, Chinhydron KCl, HAc AgCl, Ag. — Es wurden molare Lösungen von $HClO_4$ und Toluolsulfonsäure durch Lösen in wasserfreier Essigsäure hergestellt und mit Essig- und Ameisensäure auf 0,1 n verdünnt, wonach das Lösungsmittel 78—7 mol-% Ameisen- und 22—93% Essigsäure enthielt. Titriert wurde mit frischem Pyridin. Der Potentialsprung war um so stärker, je höher der Anteil der Essigsäure im Lösungsmittel war. Tomíček und Vidner hatten wohl zu viel Essigsäureanhydrid auf einmal zur Ameisensäure gegeben und dadurch eine Zersetzung der Ameisensäure mit Ausscheidung von Wasser hervorgerufen. — Von den theoretischen Folgerungen sei erwähnt, daß mit Steigerung des Essigsäureanteils (demnach Sinken der Dielektrizitätskonstante) die Stärke der Mineralsäuren fällt und die differenzierende Wirkung steigt. A. v. Wilpert

Chromoxanfarbstoffe (Phenolcarbonsäuren der Triphenylmethan-Reihe) als Indicatoren bei komplexometrischen Titrationen. Nach I. S. Mustafin und E. A. Kaškovskaja[3] geben diese Farbstoffe (Chromoxan Reinblau BLD, Chromoxan Reinblau B, Chromoxan Violett B, Chromoxan Violett 5 B, Chromoxan Blau R, Chromoxan Grün GG) verschieden gefärbte Komplexe mit Mg^{2-}, Ca^{2-}, Ni^{2-}, Co^{2+}

Tabelle 1

Kation	Chromoxan Reinblau BLD	Chromoxan Violett 5B	Chromoxan Grün GG	P_H
Mg^{2-}	Violett-Gelb	Himbeerrot-Gelb	Rot-Grün	11
Ca^{2+}	Blaßrosa-Gelb	Rosa-Gelb	Blaßrot-Grün	11
Ni^{2+}	Blau-Gelb	Himbeerrot-Gelb	Rot-Grün	11
Th^{IV}	Violett-Rosa	Violett-Rosa	Violett-Rot	4,8
V^{IV}	Blauviolett-Rosa	Violett-Rosa	Violett-Rot	4
Cu^{2+}	Blau-Strohgelb	Violett-Gelb	Rot-Orange	8

Mn^{2-}, Cd^{2-}, Ce^{3-}, Zn^{2-}, Cu^{2-} im alkalischen, mit Ti^{IV}, Th^{IV}, Al^{3-}, UO_2^{2-}, Cr^{3-}, V^{IV}, Fe^{3-} im sauren und mit Be^{2-} im neutralen Medium. Die Komplexe mit Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ni^{2-}, Th^{IV}, Cu^{2-}, VO^{2-} werden mit ÄDTA zerstört, dabei erfolgt Farbumschlag zur Farbe des freien Farbstoffes. Die Farbstoffe sind also als Indicatoren bei der komplexometrischen Titration dieser Ionen anwendbar. In Tab. 1 sind die Farbumschläge angegeben, die man bei der Titration von 0,01 n Metallsalzlösungen mit

[1] Ž. obšč. Chim. **27**, 29—34 (1957) [Russisch]. Univ. Charkov.
[2] Chem. Listy **47**, 521 (1953); vgl. diese Z. **142**, 56 (1954).
[3] Zavodskaja Laborat. **23**, 519—522 (1957) [Russisch] Univ. Saratov.

ÄDTA-Lösung bei den optimalen p_H-Werten in Anwesenheit von 3 der oben genannten Farbstoffe beobachtet. — *Die Bestimmung von Ca^{2+} und Mg^{2+}* wird schon durch kleine Mengen Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+} und Pb^{2+} gestört, während Fe^{3+} und Al^{3+} in zweifachem Überschuß noch ohne Einfluß auf die Resultate bleiben. Die Genauigkeit der Methode wird für Mg^{2+} in Gegenwart von NaCl, Na_2SO_4 und KCl geprüft; der durchschnittliche Fehler beträgt etwa 1—2,5%. W. Böhm

Titrationen mit Kaliumcyanidlösung. Nach J. Doležal, V. Šimon und J. Zýka[1] lassen sich *Kupfer* und *Nickel* in ammoniakalischer Lösung mit Kaliumcyanidlösung unter Verwendung von Murexid als Indicator scharf titrieren. Andere bekannte Metallindicatoren sind nicht anwendbar. Es gelingt auch nicht, andere Metalle, die beständige Cyankomplexe bilden, auf diesem Wege zu titrieren. Einige Metalle, nämlich *Quecksilber*, *Silber*, *Gold* und *Palladium* (sowie Nickel) kann man aber bestimmen, indem man mit einem Überschuß an Cyanidlösung versetzt und den unverbrauchten Rest mit Nickelsalzlösung zurücktitriert. Dabei wird die Bestimmung von Pd durch Ir und Rh nicht gestört (Pt stört), Hg oder Ni können neben Zn im Mengenverhältnis Hg(Ni):Zn = 2:1 bestimmt werden. — *Ausführung. Direkte Titration von Cu und Ni.* Die Ammoniakkonzentration der zu untersuchenden Lösung hat einen großen Einfluß auf das Titrationsergebnis. Bei der Cu-Bestimmung wird nur soviel Ammoniak zugegeben, daß sich der zunächst entstehende Niederschlag gerade löst; in 0,01 n Lösungen genügt ein Tropfen konz. NH_3-Lösung auf ein Titrationsvolumen von 50 ml. Für die Ni-Bestimmung verwendet man einen Überschuß von 1—2 ml konz. Ammoniak auf 50 ml 0,1 m bis 0,01 m Ni^{2+}-Lösung. Man titriert besonders in der Nähe des Äquivalenzpunktes langsam bis zur deutlich rotvioletten Färbung. Der Farbumschlag ist bei Cu im Gegensatz zu Ni auch in verdünnten (0,01 m) Lösungen sehr scharf zu beobachten. Bei der umgekehrten Titration von Cyanid mit Ni^{2+}-Lösung erfolgt aber selbst in 0,001 m Lösungen ein sehr klarer Farbumschlag von Rotviolett nach Gelb. — *Indirekte Bestimmungen.* Man versetzt die neutralen oder schwach sauren Metallsalzlösungen mit einem Überschuß an KCN-Standardlösung, macht mit 1—2 ml konz. Ammoniaklösung alkalisch, verdünnt mit Wasser auf 50 ml, gibt nur soviel Murexidindicator zu, daß die Lösung schwach Rotviolett wird und titriert mit 0,1 m oder 0,01 m $NiSO_4$-Lösung bis zur Gelbfärbung zurück. Bei der Ag-Titration macht man zuerst ammoniakalisch und fügt erst dann den KCN-Überschuß zu. So kann auch AgCl bestimmt werden. Bei der Hg-Bestimmung soll der KCN-Überschuß möglichst klein sein. Bei der Au-Bestimmung muß man sofort nach KCN-Zusatz zurücktitrieren. — *Zur Hg-Bestimmung in pharmazeutischen Präparaten* löst man die Probe in Wasser ($HgCl_2$-Tabletten) oder möglichst wenig Salzsäure (HgO, $HgNH_2Cl$). — *Bestimmung von Ag und Cu nebeneinander.* Man titriert zunächst in schwach ammoniakalischer Lösung (3 Tr. konz. NH_3-Lösung) die Summe Ag + Cu mit ÄDTA-Lösung und Murexid als Indicator, gibt dann eine bekannte überschüssige Menge KCN-Lösung und 1,5 ml konz. NH_3-Lösung zu und titriert mit $NiSO_4$-Lösung zurück. Der Cyanidverbrauch entspricht der Ag-Menge.

A. Kurtenacker

Sulfosalicylsäure als Maskierungsmittel. *Eisen(III), Aluminium und Titan* lassen sich in schwach alkalischer Lösung mit einem dreifach molaren Überschuß an *Sulfosalicylsäure* maskieren, berichten M. Ishibashi, T. Tanaka und T. Kawai[2]. Die zur Maskierung benötigte Menge an Sulfosalicylsäure hängt vom p_H-Wert der Lösung und der Temperatur ab und beträgt etwa das dreifache der molaren Menge.

[1] Chem. Listy **51**, 880—883 (1957) [Tschechisch]. Univ. Prag (ČSR.)

[2] Jap. Analyst **5**, 609—612 (1956) [Japanisch]. (Nach englischer Zusammenfass. ref.) Univ. Kyoto und Sakai Chem. Ind. Ltd. (Japan).

Die 3 obengenannten Ionen lassen sich wieder demaskieren und nebeneinander bestimmen: Aluminium mit Oxin, Eisen als Sulfid und Titan als TiO_2 nach Hydrolyse.

Mangan(II), Magnesium und Kupfer(II) werden nach Untersuchungen von T. Tanaka[1] in alkalischer Lösung von *Sulfosalicylsäure* bei dreifachem Überschuß maskiert. Bei Anwesenheit von Ammoniumionen genügt zur Maskierung auch weniger Sulfosalicylsäure. Bei Mn^{++} soll der p_H-Wert 11, bei Mg^{++} etwa 10.5 betragen, und bei Kupfer muß die Lösung stark alkalisch sein. Die das maskierte Magnesium enthaltende Lösung ist bis 80° C stabil. Mangan läßt sich aus diesen Lösungen mit Oxin, Magnesium mit Oxin oder Phosphorsäure und Kupfer mit Rhodanid oder als Sulfid bestimmen.

Maskierung von Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Chrom und Indium[2]. Bei Cd^{2+} müssen zur Maskierung mindestens 2 Mole Sulfosalicylsäure auf 1 Mol Cadmium zugegen sein ($p_H < 8$). Durch Kochen wird das Cd^{2+} teilweise demaskiert. Zn^{2+} und Ni^{2+} lassen sich nur bei $p_H < 7$ maskieren. Die Metallionen sind aus den mit Sulfosalicylsäure versetzten Lösungen nach folgenden Methoden wieder bestimmbar: Cd durch Oxin-, Carbonat- und Sulfidmethoden; Zn durch Sulfid-, Oxin-, Phosphat- und Hexacyanoferrat(II)-Titrationsmethoden und Ni durch Dimethylglyoxim-, Oxin- und Sulfidmethoden. — Zur Maskierung von Co^{2+}, Cr^{3+} und In^{3+} wird ein 5- bzw. 30- bzw. 5fach molarer Gehalt der Lösung an Sulfosalicylsäure benötigt. Chrom läßt sich nur in Gegenwart von Ammoniumionen maskieren. Co^{2+} und In^{3+} werden durch Kochen demaskiert. Co^{2+} wird auch bei langem Stehen der stark alkalischen Lösung (über p_H 10) demaskiert. Die In^{3+}-Lösung ist bis p_H 12 beständig. Aus den maskierten Lösungen können Kobalt mit den α-Nitroso-β-naphthol-, Oxin- oder Sulfidmethoden, In^{3+} mit den Oxin- und Sulfidmethoden bestimmt werden.

K. Brodersen

Photometrische Bestimmung von Metallen nach Extraktion ihrer Komplexe mit organischen Lösungsmitteln. E. Sudô[3,4,5] setzt die Versuche über die Extraktion von Metallkomplexen fort[6] und beschreibt Bestimmungsmethoden für *Quecksilber, Palladium* und *Eisen* durch Extraktion der Komplexe mit Antipyrin und Kaliumjodid, bzw. Antipyrin und Kaliumthiocyanat, sowie zur Bestimmung von *Molybdän* durch Extraktion des Diäthyldithiocarbaminats. — *1. Bestimmung von Quecksilber*[3]. Man mischt die Probelösung mit 5 ml 2n Salzsäure, 2 ml 5%iger wäßriger Antipyrinlösung und 1 ml 10%iger KJ-Lösung, schüttelt mit 5 ml Chloroform aus und mißt die Extinktion der organischen Phase bei einer Wellenlänge von 330 mμ. 1—80 μg Hg sind bestimmbar. Die Eichkurve verläuft linear. Die Bestimmung wird durch 300 μg Cd, Zn, Co, Ni, Cr, Ca, Mg nicht gestört, dagegen stören 10 μg Cu, Al, As, Bi, Sb, Fe und Pd. — *2. Palladium*[3]. Man versetzt die Probelösung mit 5 ml 1n Salzsäure, 3 ml der Antipyrin- und 1 ml der Jodkaliumlösung. Nach dem Ausschütteln mit 5 ml Chloroform sind 1—20 μg Pd bei 340 mμ bestimmbar. Störungen durch Fremdmetalle sind ungefähr die gleichen wie oben. — *3. Mikrobestimmung von Eisen*[4]. Man versetzt 1—10 ml der Eisenlösung mit 3 ml 20%iger Kalium-

[1] Jap. Analyst **5**, 613–616 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zusammenfass. ref.) Sakai Chem. Ind. Ltd.

[2] Tanaka, T.: Jap. Analyst **5**, 673—679 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Sakai Chem. Ind. Co. Ltd. (Japan).

[3] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, 8. 367—374 (1956) Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals.

[4] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **8**, 375—379 (1956).

[5] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **8**, 380—384 (1956).

[6] Frühere einschlägige Arbeiten von E. Sudô vgl. diese Z. **149**, 201 (1956); **150**, 375 (1956); **151**, 429 (1956).

rhodanidlösung, 3 ml 5%iger Antipyrinlösung und schüttelt mit 5 ml Äthylacetat aus. Die photometrische Bestimmung in der organischen Phase erfolgt bei 470 mμ. Die Eisenbestimmung wird hauptsächlich durch Cu und Bi gestört. Größere Mengen dieser Metalle (mehr als 80 bzw. 100% der Fe-Menge) müssen vor der Fe-Bestimmung durch H_2S entfernt werden. — *a) Eisenbestimmung in Aluminium- oder Magnesiummetall.* Man löst 0,5—20 g Aluminiummetall in 20—40 ml 6n Salzsäure, füllt im Meßkolben auf 50—500 ml auf und verfährt in einem aliquoten Teil, der weniger als 10 μg Fe enthält wie unter (3) angegeben. Die Bestimmung von 0,0002—0,2% Fe in Aluminium oder 0,001—0,2% Fe in Magnesium ist so durchführbar. — *b)* Die *Eisenbestimmung in Zink* erfolgt wie in Al oder Mg, wenn mehr als 0,02% Fe vorhanden sind. Kleinere Mengen Eisen muß man zunächst von der Hauptmenge Zink durch Fällung als Hydroxyd trennen. — Man löst 8—10 g des Metalls in 120—180 ml einer Mischung von verd. Salz- und verd. Salpetersäure, macht mit Ammoniak alkalisch und erhitzt bis zum Ausflocken des Niederschlags von $Fe(OH)_3$. Man filtriert, löst den gewaschenen Niederschlag in 10 ml 6n Salzsäure, füllt auf 100—250 ml auf und bestimmt das Eisen wie angegeben in einem aliquoten Teil. 0,001—0,2% Fe sind so in Zink bestimmbar. — *c) Die Eisenbestimmung in Blei* ist bei Gehalten über 0,005% Fe direkt in der Lösung des Metalls möglich. Zur Bestimmung kleinerer Gehalte eignet sich folgende *Arbeitsvorschrift.* Man löst 1—0,5 g des Metalls in 10 ml Salpetersäure (1 + 4), versetzt mit Schwefelsäure, erhitzt bis zum Rauchen, trennt vom $PbSO_4$ durch Filtration und verfährt zur Eisenbestimmung wie bei den anderen Metallen. Man kann so 0,001—0,2% Fe in Blei bestimmen. — *4.* Zur *Bestimmung von Molybdän als Diäthyldithiocarbaminat*[1] verfährt man wie folgt: Man versetzt die Probelösung mit 5 ml 1n Salzsäure und 2 ml 0,1%iger Diäthyldithiocarbaminatlösung und extrahiert mit Chloroform. Die Bestimmung erfolgt bei 250 oder 340 mμ. — *a) Molybdänbestimmung im Stahl.* Man löst 2 g der Probe in 30 ml einer Lösung von 60 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ in 1000 ml Salzsäure (2 + 1) in der Hitze, zersetzt das Unlösliche durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd und neutralisiert mit Natronlauge, bis das Phosphat ausfällt. Diesen Niederschlag löst man in wenigen Tropfen Salzsäure, fügt tropfenweise 25 ml heißer 6n Natronlauge hinzu, kocht, füllt auf 250 ml auf, läßt absitzen und filtriert durch ein trockenes Filter. Zu 10 ml des Filtrats fügt man 5 ml 20%iger Weinsäurelösung. Die Bestimmung erfolgt wie angegeben. H. Kurtenacker

Eine Thermowaage mit automatischer Anzeige wird von C. Groot und V. H. Troutner[2] beschrieben. Das Wägesystem besteht aus einer veränderten analytischen Waage. Ein Waagebalken trägt die Probe und der zweite einen Magneten, dessen Lage durch die Stromstärke eines darunter befindlichen Elektromagneten geändert werden kann. Die Heizanlage für eine kontrollierte Temperatursteigerung der Probe von 20—600° C in etwa 14 Std ist zum Teil über dem Wägegehäuse angebracht. In der Ruhelage steht der Zeiger der Waage zwischen einem Lichtstrahl und einer CdS-Zelle. Bei ausgeschlagenem Zeiger trifft der Lichtstrahl die Zelle, wodurch eine Verstärkung des Elektromagnetstromes hervorgerufen werden kann. Beim Zurückgehen des Zeigers bewirkt ein zweites Relais die Konstanthaltung dieser Stromstärke. Ein Potentiometer-Registriergerät dient schließlich zur Angabe der zum Ausgleich der Gewichtsänderung erforderlichen Kraft. Die Waage kann für Gewichtsänderungen von 50, 100 und 200 mg eingestellt werden und arbeitet dabei jeweils mit ± 0,3, ± 0,4 bzw. ± 0,8 mg Genauigkeit. Die Empfindlichkeit beträgt 0,3 mg. Zum vollen Gewichtsausgleich braucht die Waage etwa 10 min.

[1] Siehe Fußnote 5, S. 224.

[2] Analyt. Chemistry **29**, 835—839 (1957). Hanford Atomic Products Operation, Richland, Wash. (USA).

P. D. GARN[1] berichtet über eine *Waage mit automatischer Anzeige zur Durchführung thermogravimetrischer Messungen*. Die Waage erlaubt die Ermittlung von Gewichtsdifferenzen bis zu 0,1 g mit einer Reproduzierbarkeit von ± 0,0001 g mit automatischer Aufzeichnung bei Heizgeschwindigkeiten von 0,5—10° C min zwischen 0 und 1500° C. Die Waage ist ein elektronisch kontrolliertes Nullinstrument.

HILDEGARD PLUSKAL

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Über eine Methode zur Analyse ^{14}C-markierter Verbindungen durch nasse Verbrennung berichten J. RUTSCHMANN und W. SCHÖNIGER[2]. Verff. arbeiten im Prinzip nach der Methode von R. C. ANDERSON, Y. DELABARRE u. A. A. BOTHNER-BY[3] (Verbrennung der Substanz im Sauerstoff-Strom, quantitative manometrische Bestimmung des entstandenen H_2O bzw. CO_2 und anschließende ^{14}C-Aktivitätsmessung in einem Gaszählrohr), nur daß die Verbrennung nach der VAN SLYKE-Methode in der flüssigen Phase durchgeführt wird. Diese Abänderung ist notwendig, um auch biologisches Material oder sonstige Lösungen untersuchen zu können. Nach der gegebenen ausführlichen Arbeitsvorschrift, in welcher auch detaillierte Apparatezeichnungen enthalten sind, wägt man 3—5 mg der Substanz ein und verbrennt diese mit dem üblichen Verbrennungsgemisch[4]. Das entstandene CO_2 (H läßt sich nach dieser Methode nicht bestimmen) wird in einem empfindlichen Manometer gemessen und anschließend in ein Gaszählrohr übergeführt. Die erhaltenen Meßergebnisse sind nach Angaben der Autoren auf 0,3% genau, wobei es sehr beachtlich ist, daß auch der „Memory-Effekt" der Apparatur unter Einhaltung der gegebenen Arbeitsvorschriften vernachlässigbar klein ist. Die angegebene Methode besitzt naturgemäß die gleichen Grenzen im Anwendungsbereich wie die Methode nach VAN SLYKE[4]. Außerdem ergeben Nitroverbindungen zu hohe C-Werte, da die Stickoxyde teilweise mit dem CO_2 kondensiert werden. Die Analysendauer wird (ohne Zählung) mit 17—20 min angegeben.

J. RUTSCHMANN[5] berichtet *über ein Proportional-Gaszählrohr für $^{14}CO_2$*, welches im Zusammenhang mit der im vorstehenden Referat beschriebenen Verbrennungsmethode benutzt wurde. Das zunächst benutzte Zählrohr nach W. BERNSTEIN und R. BALLETINE[6] war für den gewünschten Zweck nicht brauchbar, da durch den aus den Manometern stammenden Hg-Dampf der Ag-Belag auf der Kathode schnell zerstört wurde. Als Kathode wurde deshalb eine polierte, vernickelte Messinghülse in das Zählrohr eingeführt. Die Zählrohre sind in ihren Eigenschaften den zuerst genannten sehr ähnlich: Plateau-Länge über 200 V, Plateau-Neigung gut (keine Zahlenangaben vorhanden), kein Memory-Effekt, leicht zu reinigen (z. B. durch Auskochen mit Methanol-Eisessig-Gemisch (9 : 1), große Konstanz der Zähleigenschaften auch über einen längeren Zeitraum usw. Als Zählgas wird ein Argon-Methan-Gemisch im Verhältnis 9 : 1 unter Atmosphärendruck benutzt. Die Arbeits-

---

[1] Analyt. Chemistry **29**, 839—841 (1957). Bell Telephone Labs., Inc., Murray Hill, N. J. (USA).

[2] Helv. chim. Acta **40**, 428—432 (1957). Pharm.-chem. Lab., Sandoz, Basel.

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1298 (1952); vgl. diese Z. **141**, 59 (1954).

[4] VAN SLYKE, D. D., J. PLAZIN u. J. R. WEISIGER: J. biol. Chemistry **191**, 299 (1951).

[5] Helv. chim. Acta **40**, 433—436 (1957).

[6] Rev. sci. Instr. **18**, 496 (1947).

spannung des Zählrohres liegt bei 2050 V, der Nulleffekt unter einer beschriebenen Pb-Abschirmung bei 75 Impulsen/min. Der Wirkungsgrad beträgt etwa 80—83%. Wartet man nach dem Einfüllen des Zählgases bis zur Messung 30 min, so daß sich die Gase gut vermischt haben, und zählt anschließend mindestens 20000 Impulse, so ist die Meßgenauigkeit besser als ± 1%. H. MÜNZEL

Einen einfachen Druckregler für die Mikro-C-H-Analyse beschreibt K. EDER[1]. Der Regler, der die langen Schlauchleitungen der Preglschen Apparatur vermeidet, ist durch einen Seitenarm von 2 cm ⌀ und etwa 14 cm Höhe gekennzeichnet, in welchem durch Verschieben des Tauchkörpers (Reagensglas) der gewünschte Druck eingestellt werden kann. Die Graduierung am Standgefäß erleichtert die Kontrolle der einmal eingestellten Druckhöhe (Abb. 1). A. KURTENACKER

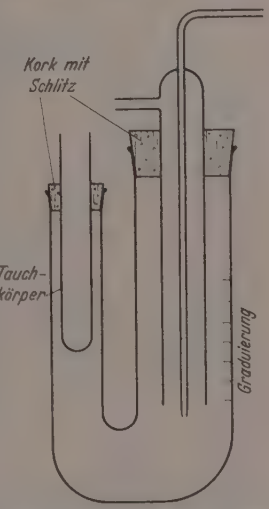


Abb. 1. Druckregler für die Mikro-C-H-Analyse nach EDER

Stickstoffbestimmung. *Über die Fehlerursachen bei der colorimetrischen Mikrobestimmung des Stickstoffs durch Aufschluß nach* KJELDAHL *mit anschließender Anwendung von* NESSLERS *Reagens* haben J. GONZÁLES-CARRERÓ, O. CARBALLIDO-RAMALLO und F. GÓMEZ-VIGIDE[2] zahlreiche Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, daß der Hauptfehler bei der Stickstoffbestimmung mit dem NESSLER-Reagens darauf beruht, daß nicht aller Stickstoff als Ammoniak vorliegt. Beim Kjeldahl-Aufschluß geht vielmehr u. U. ein erheblicher Teil des Stickstoffs in prim., sek. und tert. Amin, besonders in Methyl- und Äthylamin über. Mit dem NESSLER-Reagens wird dieser Stickstoff nicht erfaßt, während er bei der maßanalytischen Durchführung der Kjeldahl-Methode mittitriert wird. Die Anteile des Stickstoffs, die in Amin übergehen, hängen von der Art der Durchführung des Aufschlusses, von den angewendeten Katalysatoren (Cu, Se) usw. ab. Bei zu langer Ausdehnung des Aufschlusses entstehen Verluste durch Entweichen von elementarem Stickstoff. In gewissen Grenzen kann die Bestimmung mit NESSLERS Reagens zur selektiven Erfassung des als Ammoniak vorliegenden Stickstoffs dienen. IRMGARD PFITZER

F. L. SCHAFFER und J. C. SPRECHER[3] benutzen zur serienmäßigen Bestimmung von 1—16 μg Stickstoff das *Aufschlußverfahren mit Schwefelsäure im geschlossenen Rohr*. Die Lösung wird dann mit NESSLERS Reagens vermischt und die entstehende Färbung photometrisch bestimmt. Das Verfahren hat sich zur Serienbestimmung geringer Eiweißmengen bei der Reinigung von Poliomyelitisvirus bewährt. — *Ausführung*. NESSLERS Reagens wird nach F. C. KOCH und T. L. MCMEEKIN[4] hergestellt. Nur die Normalität der verwandten Natronlauge wird auf 2,3 erhöht, um die Aufschlußsäure zu kompensieren. Die flüssigen Proben werden in

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 224—225. Univ. Genf (Schweiz).

[2] Inform. Quím. analít. **10**, 199—208 (1956). Inst. de Química "Alonso Barba", Univ. Santiago de Compostela (Spanien).

[3] Analyt. Chemistry **29**, 437—438 (1957). Virus Lab., Univ. Berkeley, Calif. (USA).

[4] J. Amer. chem. Soc. **46**, 2066 (1924). Vgl. diese Z. **66**, 470 (1925).

Reagensgläsern aus Borsilicatglas mit je 20 μl Schwefelsäure (1 : 1) versetzt, überschüssiges Wasser wird im Ofen bei 100—110° C entfernt. Dann werden die Gläser zugeschmolzen, in ein passendes Messingrohr gebracht und im Muffelofen innerhalb von 10 min auf 450° C erhitzt. Man beläßt die Probe 30 min bei 450 ± 10° C, kühlt dann ab, zentrifugiert und öffnet die Gläser. In jedes Glas wird 1 ml Wasser gebracht und mit einem glasüberzogenen Rührstab magnetisch gerührt. Nach Zusatz von 0,2 ml Nesslers Reagens läßt man jedes Glas mindestens 20 min zur Entwicklung der Färbung stehen und mißt dann bei 480 mμ. Die Eichkurve wird mit einer Ammoniumchloridlösung bekannter Konzentration aufgestellt. In einer Standard-Tryptophanlösung wurden nach dieser Methode 100 ± 3% der theoretischen Stickstoffmenge gefunden.

Eva Neuhaus

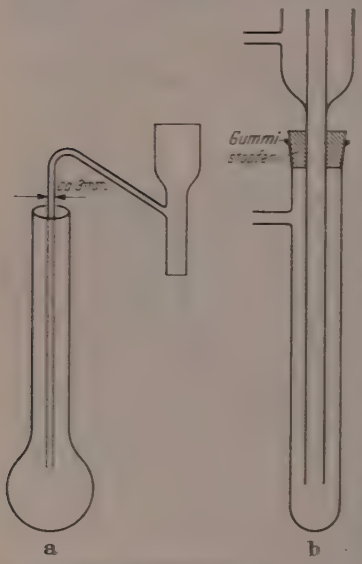


Abb. 1. Hilfseinrichtung für die Mikrostickstoffbestimmung nach Eder

Eine Hilfseinrichtung für die Stickstoffmikrobestimmung nach Kjeldahl, die K. Eder[1] beschreibt, besteht darin, daß die mit Schwefelsäure aufgeschlossene Substanz aus dem Zersetzungskölbchen in den Destillationsapparat nicht wie üblich übergosssen wird (wobei leicht Verluste eintreten können), sondern übergesaugt wird. Dies geschieht mit einem Heberarm, der seitlich am Einfülltrichter angesetzt ist (Abb. 1a). Angesaugt wird an einem Reagensglas mit Seitenarm, das mit einem Gummistopfen möglichst hoch am Kühlerrohr befestigt ist (Abb. 1b). Zum Halten des Zersetzungskölbchens dient ein einfaches Drahtgestell. A. Kurtenacker

---

2. Qualitative und quantitative Analyse

Zum Nachweis, zur Identifizierung und indirekten Bestimmung einiger niederer, aliphatischer sekundärer und tertiärer Alkohole im Mikromaßstab überführen M. Jurečeк, O. Chladek, R. Chládková, M. Souček und B. Srpová[2] den Alkohol mit Salzsäure oder $ZnCl_2$-Salzsäure in das entsprechende Alkylchlorid, das anschließend mit Thioharnstoff zu dem löslichen Alkylthiuroniumchlorid umgesetzt und dieses schließlich als unlösliches Alkylthiuronium-3,5-dinitrobenzoat abgeschieden wird. Das Dinitrobenzoat wird durch den Schmelzpunkt und durch die titanometrische Bestimmung der Nitrogruppe identifiziert. Von den untersuchten Alkoholen *[Propanol-(2), Butanol-(2), Pentanol-(3), Heptanol-(4), Cyclohexanol, 2-Methylpropanol-(2), 2-Methylbutanol-(2), 2-Methylpentanol-(2), 3-Methylpentanol-(3), 2-Methylhexanol-(2), 2,3-Dimethylbutanol-(2), 2,3-Dimethylpentanol-(3), Triphenyl-*

[1] Mikrochim. Acta (Wien) 1957, 227—229. Univ. Genf (Schweiz).

[2] Chem. Listy 51, 448—451 (1957) [Tschechisch]. Chem.-technolog. Hochschule, Pardubice (ČSR).

carbinol, Dimethylphenylcarbinol] geben Cyclohexanol und Triphenylcarbinol kein Chlorid. Die Reaktion der Alkylchloride mit Thioharnstoff wird durch Zugabe von Kaliumjodid in bezug auf die Reaktionsdauer und die Ausbeute sehr günstig beeinflußt. Die Ausbeuten an den Rohprodukten bewegen sich zwischen 25—50% der Theorie. Pentanol-(3) und 2,3-Dimethylpentanol-(3) geben unter den Versuchsbedingungen keine Alkylthiuronium-3,5-dinitrobenzoate. — *Ausführung.* Zur Herstellung der Alkylchloride versetzt man in einem Glasröhrchen von 3—4 mm lichter Weite, das später in eine Capillare ausgezogen wird, 0,3 ml Lucas-Reagens I oder II (I konz. Salzsäure, II Lösung von 136 g wasserfreiem Zinkchlorid in 105 g konz. Salzsäure) mit 40—50 mg des zu prüfenden Alkohols, bricht nach Ausscheiden des Chlorids die Capillare ab und läßt den Reagensüberschuß abtropfen. Hierauf überführt man das Alkylchlorid in eine 40 mg gepulverten Thioharnstoff und 40 mg Kaliumjodid enthaltende Ampulle, fügt 0,18 ml verdünntes Äthanol (3 : 4) zu, schmelzt zu und erhitzt im kochenden Wasserbad bei tertiären Alkoholen 1 Std, bei sekundären Alkoholen 2—3 Std. Nach dem Abkühlen und Öffnen der Ampulle bringt man den Inhalt durch Zutropfen von 30%iger Natriumacetattrihydratlösung (etwa 0,4 ml) auf p_H 5—6, gießt in 4 ml 3%ige wäßrige Natrium-3,5-dinitrobenzoatlösung, spült mit einigen Tropfen Wasser nach und läßt 2 Std stehen, wobei man, falls sich ein öliges Derivat ausgeschieden hat, die Kristallisation durch Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab unterstützt. Man saugt dann durch ein poröses Glasfilter ab und kristallisiert einmal aus reinem oder verdünntem Äthanol um. Zur Titration löst man 4—5 mg des Dinitrobenzoats in 3 ml 95%igem Äthanol in der Wärme, gibt 10 ml 20%ige Natriumcitrat-5-hydratlösung zu, leitet CO_2 durch die Lösung, versetzt in der Kälte mit genau 1 ml 0,4n $TiCl_3$-Lösung, säuert nach 2 min mit 10 ml ausgekochter konz. Salzsäure an, versetzt mit 2 ml 10%iger Ammoniumrhodanidlösung und titriert mit 0,05n Ammoniumeisen(III)-sulfatlösung bis zur Rotbraunfärbung, die 2 min bestehen bleibt. Ein Blindversuch ist unter genau den gleichen Bedingungen auszuführen. Der aus dem Titrationsergebnis berechnete OH-Gehalt ist auf ± 0,6% genau. A. Kurtenacker

Trennung von Alkohol- und Fettsäuregemischen durch thermische Diffusion. Während sich binäre Gemische aliphatischer Kohlenwasserstoffe bekanntlich relativ gut, bis zu 86%, durch thermische Diffusion trennen lassen, ist die Trennung von Alkohol- und Fettsäuregemischen auf Grund von Wasserstoffbindungen äußerst schlecht. C. W. Blessin, C. B. Kretschmer und R. Wiebe[1] benutzen zur thermischen Diffusion eine Kolonne, wie sie A. L. Jones und E. C. Milberger beschreiben[2]. Der Fraktionierbereich ist 1,8 m lang mit einem ringförmigen Zwischenraum von 0,03 cm und einem Ringvolumen von 22,5 ml. Die innere Oberfläche wird mit Wasser gekühlt und die äußere elektrisch geheizt. Die Kolonne wurde mit binären Kohlenwasserstoffgemischen geprüft. Alkoholgemische werden im wesentlichen zu 2—7% getrennt, maximal zu 15,4% bei Methanol-tert.-Butanol. Keine Trennung erfolgt zwischen n-Propanol-Isopropanol und zwischen n-Propanol-tert.-Butanol. — Binäre Fettsäuregemische können zu 3—9% getrennt werden.

Eva Neuhaus

Die potentiometrische Bestimmung von Mercaptanen in Gegenwart von Schwefel und ihre Fehlerquellen untersucht J. H. Karchmer[3]. Bei der potentiometrischen Titration von *Gasolin* mit alkoholischer Silbernitratlösung treten zwei Potentialsprünge auf, von denen der erste zur Bestimmung von elementarem Schwefel und

[1] Analyt. Chemistry **29**, 408—409 (1957). U.S. Dptm. Agric., Peoria, Ill. (USA).
[2] Ind. Engng. Chem. **45**, 2689 (1953).
[3] Analyt. Chemistry **29**, 425—431 (1957). Humble Oil and Refining Co., Baytown, Tex. (USA).

der zweite zur Mercaptanbestimmung benutzt wird. Bei synthetischen Mischungen zeigt es sich aber, daß vielfach der Mercaptangehalt zu gering ausfällt und der 1. Potentialsprung keine eindeutige Beziehung zum Schwefelgehalt zeigt. Die Ursache dieser Fehler liegt darin, daß bei einem Molverhältnis Mercaptan: S < 1 : 1 und bei längerem Stehen in dem schwach alkalischen Reaktionsgemisch die Bildung von anorganischen Polysulfiden eintritt. Die Größe des Fehlers ist außerdem von der Art der Mercaptane abhängig. Durch Einwirkung von Luft wird Polysulfidbildung gefördert. Es empfiehlt sich daher, das bisher benutzte Lösungsmittel, bestehend aus 13,7 g krist. Na-Acetat in 20 ml Wasser gelöst und mit je 400 ml Methanol und Isopropylalkohol versetzt, dann mit Benzol zu 1000 ml aufgefüllt, durch ein schwächer alkalisches zu ersetzen: 13,7 g Na-Acetat · $3\,H_2O$ und 6 ml Eisessig werden in 500 ml Methanol gelöst und mit Benzol auf 1000 ml verdünnt. Die zu untersuchende Probe wird gelöst und sofort mit 0,01 n alkoholischer Silbernitratlösung titriert. Die Messungen erfolgen mit einer Silbersulfid-Indicatorelektrode und der Kalomelbezugselektrode. Bei geringen Schwefelgehalten kann das bisher übliche Lösungsmittel beibehalten werden, während beim Vorhandensein größerer Mengen von elementarem Schwefel das stärker saure zur Anwendung gelangt. Nähere experimentelle Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen, das auch ausführliche reaktionschemische Betrachtungen enthält. H. Zimmer

Eine Methode zur Papierchromatographie von Thiolen beschreiben C. A. Price und C. W. Campbell[1]. Das Thiol wird zunächst mit (chromatographisch gereinigtem) N-(4-Hydroxy-1-naphthyl)-isomaleinimid (I) umgesetzt (um die Thiolgruppe gegen Autoxydation zu schützen); dann chromatographiert man und kuppelt auf dem Papier mit tetrazotiertem Di-o-anisidin (s. unten). Für die Herstellung einer Vergleichslösung wird 1 ml einer 0,2%igen Lösung von I in 95%igem Äthanol (bei —10 °C haltbar) mit 0,6 ml Wasser, 0,2 ml einer 0,01 m wäßrigen Lösung eines Thiols und 0,1 ml einer 1 m Lösung von Natriumhydrogencarbonat versetzt. Die Lösung wird gerührt und nach 1 min wird 0,1 ml 2 n Salzsäure zugefügt. Die Lösung ist bei —10 °C mehrere Wochen haltbar. Zur Extraktion der Thiole aus pflanzlichem Gewebe als Verbindung mit I werden 200 mg frisches Gewebe in einem Glashomogenisator mit 1 ml einer 0,02%igen Lösung von I in 50%igem Äthanol und 0,1 ml einer 1 m Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Nach 1 min ist die Zerkleinerung vollständig, und es wird 0,1 ml 2 n Salzsäure zugefügt. Der Inhalt wird in ein Zentrifugenglas gebracht und mit 50%igem Äthanol auf 2 ml aufgefüllt. Wenn nötig, wird das Glas vor Einstellen des Volumens noch 5 min in ein siedendes Wasserbad gebracht zur Koagulierung von Proteinen, dann wird zentrifugiert. Die Chromatographie erfolgt absteigend auf Whatman-Papier Nr. 20 oder Nr. 5. Die Chromatogramme werden an der Luft getrocknet, kurz in eine Ammoniakatmosphäre gebracht, in eine Lösung von II (siehe unten) getaucht und aufgehängt. Nach wenigen Sekunden erscheinen blaue oder rote Flecke. Thiolmengen bis zu 0,1 μ Mol werden sichtbar. Folgende Lösungsmittelsysteme, die je nach Art der Thiole verschieden gut geeignet sind, wurden verwendet: 1. 95%iges Äthanol-Formamid-1 n Essigsäure (75 : 10 : 15); 2. Isopropanol-1 n Essigsäure (80 : 20); 3. Isopropanol-1 n Essigsäure (85 : 15); 4. Isopropanol-n-Butanol-1 n Essigsäure (75 : 10 : 15); 5. Isopropanol-n-Butanol-1 n Essigsäure (45 : 40 : 15); 6. Isopropanol-n-Butanol-Formamid (75 : 10 : 15); 7. wassergesättigtes n-Butanol. — Lösung von II: 1 g „Naphthanildiazoblau B" (Dupont) wird einige Minuten mit 100 ml 0,01 n Salzsäure in absol. Methanol gerührt, durch Whatman-Papier Nr. 4 filtriert und das Filtrat mit Aceton auf 1 l verdünnt. Die orange gefärbte Lösung zersetzt sich bei —10 °C langsam und wird rot. Eva Neuhaus

[1] Biochemic. J. **65**, 512–516 (1957). Purdue Univ., Lafayette, Indiana (USA).

Papierchromatographie der 2,4-Dinitrophenylhydrazone der Alk-2,4-dienale. D. A. Forss, E. A. Dunstone und W. Stark[1] ergänzen ihre frühere Arbeit[2] über die papierchromatographische Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Aldehyden und Ketonen, indem sie R_f-Werte für die 2,4-Dinitrophenylhydrazone der Alk-2,4-Dienale angeben. Es handelt sich um die Verbindungen Hex-, Hept-, Oct-, Non-, Dec- und Hendec-2,4-dienal, deren R_f-Werte mit denen von gesättigten Aldehyden und Ketonen sowie von Alk-2-enalen verglichen werden. Dabei ergibt sich, daß die Doppelbindung in 2er Stellung für die Verbindung den gleichen R_f-Wert liefert wie für den gesättigten, um ein C-Atom ärmeren Aldehyd. Liegen Doppelbindungen in 2er und 4er Stellung vor, erhält man den R_f-Wert des um 3 C-Atome ärmeren gesättigten Aldehyds. D. Jentzsch

Über ein Verfahren zur quantitativen photometrischen Bestimmung des Formaldehyds neben Hexamethylentetramin berichten W. Diemair und A. Heiligenthal[3]. Von den bisher bekannten Methoden, den nach dem Gleichgewicht $6CH_2O + 4NH_3 \rightleftarrows C_6H_{12}N_4 + 6H_2O$ im Hexamethylentetramin frei vorliegenden Formaldehyd zu bestimmen, ist die indirekte Methode von P. Trendelenburg[4] die geeignetste. Sie beruht darauf, daß Urotropin in siedender konz. Natronlauge stabil ist, während das Ammoniak abdestilliert und in der Vorlage titriert wird. Bei Anwesenheit von geringen Mengen von Ammoniak ist die Methode nicht zuverlässig. Deshalb ist von Verff. eine direkte photometrische Bestimmungsmethode entwickelt worden. Grundlage ist die Farbreaktion von Formaldehyd mit Phloroglucin und Natronlauge[5]. Da der Formaldehyd sich im natronalkalischen Medium mit Ammoniak wieder rückläufig zu Hexamethylentetramin verbindet, tritt die maximale Farbintensität sofort nach Zugabe des Reagenses auf und nimmt dann stetig ab. Es wird deshalb ein Lumetrongerät benutzt, das eine kontinuierliche Messung gestattet. Man liest den maximalen Ausschlag an der Zeigereinrichtung ab. — *Durchführung.* 10 ml Lösung mit 20 bis 550 μg Formaldehyd werden mit 1 ml Reagenslösung (0,5%ige Phloroglucinlösung in 33%iger Natronlauge) versetzt, kräftig geschüttelt und sofort im Lumetrongerät (Filter 530 mμ) gegen 11 ml Wasser gemessen. Es wird eine Eichkurve hergestellt, die zwischen 20 und 560 μg linear verläuft. Margot Zimmermann

Über die Trennung und Bestimmung der Carbonsäuren C_1 bis C_6 durch Verteilungschromatographie an Kieselsäuresäulen berichten R. Raveux und J. Bové[6]. Als Einleitung zu eigenen Arbeiten geben die Verff. zunächst einen Literaturüberblick über die Faktoren, die die Trennung und Bestimmung beeinflussen. Im einzelnen werden die Vorbehandlung der Kieselsäure, die Zusammensetzung der wäßrigen Phase, das Gewichtsverhältnis zwischen wäßriger Phase und Kieselsäure, die für eine Trennung benötigte Kieselsäure unter Berücksichtigung der Säulendimensionen referiert. Ein zweiter Teil beschäftigt sich mit der Qualität der Kieselsäure, worin eigene Ergebnisse mitgeteilt werden. Kieselsäuresorten, wie z. B. Kieselsäure YDR und XNB-1

[1] Chem. and Ind. **1957**, 521. Dairy Res. Section, CSIRO., Melbourne (Australien).

[2] Forss, D. A., E. A. Dunstone und W. Stark: Chem. and Ind. **42**, 1292 (1954); vgl. diese Z. **147**, 160 (1955).

[3] Mitt.-Blatt der GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie u. gerichtl. Chem. **11**, 85—87 (1957), Univ. Frankfurt a. M.

[4] Biochem. Z. **95**, 146 (1919).

[5] Sabalitschka, T., und C. Harnisch: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **67**, 289 (1926); vgl. diese Z. **70**, 67 (1927).

[6] Bull. Soc. chim. France **1957**, 369—376. Inst. franç. Rech. Fruit. Outre-Mer und Inst. Nat. Agronom., Paris (Frankreich).

(Mallinckrodt) sind gut für chromatographische Arbeiten geeignet, da sie (für Mischungen aus Fumar-, Bernstein- und Oxalsäure) einen guten Trenneffekt in Verbindung mit schmalen, scharfen, „schwanzlosen" Banden geben. Bei dem Muster ACM (Mallinckrodt) sind die Banden der gleichen Substanzen bei denselben Arbeitsbedingungen wesentlich breiter. Versuche, dies zu ändern durch Erhöhung des Volumens der wäßrigen Phase (von 5,0 ml auf 5,8 bzw. 6,6 ml 0,5 n Schwefelsäure auf 8 g SiO_2), hatten die Ausbildung von „Bandenschwänzen" zur Folge. Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, daß es sich bei den Reaktionen in der Säule um eine Verteilung und eine Adsorption handelt. Das Verhältnis beider Effekte ist abhängig von dem Volumen der wäßrigen Phase. — Schließlich wird über die Möglichkeiten der Aufgabe der Carbonsäuren auf die Säule referiert (Lösen in einem kleinen Volumen mobiler Phase, Adsorption an eine geringe Menge SiO_2, Lösen in einigen ml wäßriger Phase, Adsorption an ein Stück Filterpapier). Für die mobile Phase werden die verschiedenen Komponenten und die Mischungen angegeben: n-Butanol, tert.-Butanol, n-Amylalkohol, tert.-Amylalkohol; Chloroform; Methylisobutylketon und Äther. Bei der Elution ist die Fließgeschwindigkeit (im allgemeinen 2—3 ml/min) von Bedeutung; sie ist von zahlreichen Faktoren abhängig. Die Änderung der Polarität der mobilen Phase kann diskontinuierlich oder kontinuierlich vorgenommen werden. Die Bestimmung der Carbonsäuren im Eluat kann titrimetrisch oder fluorimetrisch (vorwiegend bei mehrbasischen Säuren, die zusammen mit der Mineralsäure austreten) durchgeführt werden.

J. Bové und R. Raveux[1] geben Einzelheiten über die Trennung der C_1—C_6-Carbonsäuren durch Verteilungschromatographie auf einer Kieselsäuresäule an, wobei die aufeinanderfolgende Elution der einzelnen Komponenten durch Anwendung 6 verschiedener tert. Butanol-Chloroformmischungen (120 ml mit 8 Vol-% tert. Butanol [tB], 120 ml mit 13% tB, je 100 ml mit 20%, 28% und 35% tB sowie 120 ml mit 40% tB). — *Verfahrensweise.* a) Säulenvorbereitung: 8—10 mg Kieselsäure werden in einem Erlenmeyer-Kolben tropfenweise in Portionen von 1 ml mit insgesamt 5,0 ml 0,5 n Schwefelsäure versetzt, nach jedem ml wird kräftig geschüttelt und gerührt. Nach erfolgter Zugabe versetzt man mit 60 ml Chloroform (2 mal mit destilliertem Wasser gewaschen und filtriert). Die das untere Ende der Säule bildende Capillare wird mit Whatman Nr. 1-Papier (12 mm ⌀) abgedeckt, 5 ml Chloroform werden eingefüllt, anschließend folgt die vorbereitete Kieselsäuresuspension in Portionen von 5,5 ml nach kräftigem Umschütteln unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen. Die Höhe der Säulenfüllung beträgt 15,5 cm. b) Aufgabe der Probe: Die zur Trockne gebrachte Probe der Carbonsäuren wird entweder mit 0,5 ml 1 n (falls die freien Säuren vorliegen) oder mit 0,5 ml 5 n Schwefelsäure (im Falle von Natrium- oder Ammoniumsalzen) aufgenommen, mit 1 g Kieselsäure und 10 ml Chloroform versetzt und kräftig gerührt. Die Mischung wird auf die Säule gegeben, so daß deren Gesamthöhe etwa 17 cm beträgt. Um ein Aufwirbeln des Füllmaterials beim Aufgeben des Eluenten zu unterbinden, wird ein Filterpapier obenauf gelegt. c) Elution: Mit dem Druck einer 14—15 cm Hg-Säule werden die oben angegebenen Elutionsmischungen nacheinander auf die Säule gegeben. Bei einem Gehalt von 8% tB treten aus einer synthetischen Mischung nacheinander aus der Säule aus: *Fumar-, Brenztrauben-, Glutar- und Itaconsäure*; mit 13% tB folgen *Bernstein-, Milch-, α-Ketoglutar-* und *Aconitsäure*; mit 20% tB kommen *Oxal-Glykol-* und *Tricarballylsäure*; mit 28% tB *Malonsäure*; mit 35% tB *Citronen-* und *Isocitronensäure* und schließlich mit 40% tB *Weinsäure*. Zwischen einzelnen Komponenten ist der Trenneffekt nicht vollständig. So können nach der ersten Elution Essigsäure, Brenztrauben-, Fumar- und Glutarsäure wieder zu einer Mischung ver-

[1] Bull. Soc. chim. France 1957, 376—381.

eint und anschließend mit einer 4% tB enthaltenden Chloroformlösung quantitativ aufgetrennt werden. d) Die quantitative Bestimmung der einzelnen Säuren erfolgt durch Titration. Die Eluate werden mit einem Tropfen Phenolrotlösung und 2—3 ml dest. Wasser versetzt und mit 0,005n Natronlauge titriert. Die einzelnen Komponenten können so bis auf mindestens 5% genau bestimmt werden. Die qualitative Bestimmung der Säuren wird nach der Methode von R. I. CHEFTEL und Mitarb.[1] durch zweidimensionale Papierchromatographie vorgenommen. — Die beschriebene Methode wird zur Auftrennung der in Extrakten von *Erdbirnen* und *Citronen* vorhandenen Carbonsäuren angewendet. D. JENTZSCH

Über die quantitative Bestimmung von geradkettigen Fettsäuren und ihren Gemischen, die zuvor durch Papierchromatographie aufgetrennt worden sind, berichtet H. P. KAUFMANN[2]. Der Verf. gibt einleitend einen Überblick über qualitative Nachweismethoden für Fettsäuren nach papierchromatographischer Trennung und erörtert dann quantitative Verfahren zur Fettsäureanalyse, so die Planimetrierung der papierchromatographisch erhaltenen Flecken, die Retentionsanalyse mit Kupferacetat, die radiometrische Bestimmung mit radioaktiven Kobalt- und Bleisalzen, die radiometrische Jodzahlbestimmung mit ^{131}JBr, die polarographische Bestimmung der fettsauren Kupfersalze, die polarographische Bestimmung der Quecksilberacetataddukte von ungesättigten Fettsäuren sowie die direkte Photometrie der papyrographischen Flecken. G. KAINZ

Die Bestimmung papierchromatographisch getrennter langkettiger Carbonsäuren kann, wie A. SEHER[3] fand, *photometrisch* mittels eines Papierstreifenphotometers durchgeführt werden, wenn man die Verbindungen vorher am Papierchromatogramm in ihre Kupfersalze überführt und diese mit Kaliumcyanoferrat(II) behandelt. Auf diese Weise sind Fettsäuren mit über 12 C-Atomen quantitativ erfaßbar. Die Abweichung von den Sollwerten beträgt maximal $\pm$ 2,4%. — *Arbeitsweise.* Das Fettsäuregemisch wird nach der Methode von H. P. KAUFMANN und W. H. NITSCH[4] papierchromatographisch mit einer standardisierten Undecan-Fraktion als stationärer Phase und Essigsäure als mobiler Phase aufgetrennt, getrocknet und mindestens 30 min mit verd. Kupferacetatlösung behandelt. Hierauf wird das überschüssige Kupferacetat durch einstündiges Waschen in einer besonderen Vorrichtung (Abb. i. Original) mit fließendem Wasser entfernt, das Chromatogramm 30 min in eine 1,2%ige Kaliumcyanoferrat(II)-lösung gelegt, wieder 30 min gewaschen und hierauf an der Luft getrocknet. Zur photometrischen Bestimmung wird ein Chromatometer (Fa.: B. Lange, Berlin) verwendet, mit dem der Streifen ausgemessen wird. Die gemessene Absorption wird in einem Schaubild als Ordinate, die Entfernung vom Startpunkt als Abszisse aufgetragen. Sodann werden mit Hilfe eines Planimeters die einzelnen Flächen ausgemessen, die der erhaltene Kurvenzug an den Stellen der Substanzflecken umschließt. Zur Berechnung multipliziert man jede Fläche mit dem Molgewicht der dazugehörigen Fettsäure (aus dem R_f-Wert) und addiert die erhaltenen Zahlenwerte. Der prozentuale Anteil des einzelnen Fleckenwertes an der Summe entspricht der prozentualen Menge der betreffenden Fettsäure im chromatographierten Gemisch. G. KAINZ

---

[1] CHEFTEL, R. I., R. MUNIER u. M. MACHEBOEUF: Bull. Soc. Chim. biol. **34**, 380 (1952); vgl. diese **Z. 143**, 448 (1954).

[2] Fette u. Seifen **58**, 492—498 (1956). Inst. Fettforsch. und Univ. Münster/Westf.

[3] Fette u. Seifen **58**, 498—504 (1956). Univ. und Inst. Fettforsch. Münster/W.

[4] Fette u. Seifen **56**, 154 (1954); **57**, 473 (1955); **58**, 234 (1956); vgl. diese Z. **146**, 115 (1955); **150**, 319 (1956); **157**, 450 (1957).

Zur Identifizierung der einzelnen Komponenten in Gemischen langkettiger, unverzweigter Fettsäuren (bis C_{28}) ziehen R. A. Meiklejohn, R. J. Meyers, S. M. Aronovic, H. A. Schuette und V. W. Melocche[1] eine Gruppe von IR-Absorptionsbanden im Gebiet zwischen 7.43 μ (1346 cm^{-1}) und 8.47 μ (1181 cm^{-1}) heran, die den C-C-Deformationsschwingungen zuzuordnen sind. Diese Bandengruppe ist in den Spektren der freien Säuren (Abb. im Original, KBr-Preßlinge, Baird-Associates-Doppelstrahlspektrometer, Modell B) von der C-O-H-Bande 7.65 μ überlagert; in den Spektren der Seifen (Na, Ba, Ag) ist sie ungestört und bei Verwendung eines Calciumfluorid-Prismas mit genügender Auflösung zu beobachten. Die Anzahl Z der Banden in dieser Gruppe ist mit der Anzahl n der Ketten-C-Atome gesetzmäßig verknüpft: Für gerade n ist $Z = n/2$; für ungerade n ist $Z = (n - 1)/2$. Die Wellenlängen der einzelnen Banden nehmen nach längeren Wellen gesetzmäßig zu; die Bandenabstände werden mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette kleiner. Die in den Spektren von Gemischen auftretenden Banden lassen sich durch Vergleich mit den Spektren der reinen Substanzen in mehrere regelmäßige Folgen aufgliedern, die den einzelnen Komponenten zuzuordnen sind. Voraussetzung ist jedoch, daß die Spektren der Seifen an Preßlingen gemessen werden, weil bei Messungen an kristallisierten Filmen wegen der Polymorphie der Seifen und wegen der teilweise polarisierten Meßstrahlung der Spektrometer nicht reproduzierbare Intensitätsschwankungen bei den einzelnen Banden auftreten. H. Specker

Zur photometrischen Bestimmung von Essigsäureanhydrid und verwandten Verbindungen kann nach H. F. Liddell und B. Saville[2] die *Reaktion mit Nitritionen und die nachfolgender Umsetzung zu einem Azofarbstoff* benutzt werden. Die Reaktion verläuft nach Ansicht der Verf. nach folgendem Reaktionsschema:

$$AcOAc + NO_2^- \xrightarrow[50\%\ H_2O/Aceton]{NaOAc} AcONO + OAc^-$$

$$AcONO + ArNH_2 \rightarrow Ar\text{-}NH\text{-}N\text{-}O \rightleftarrows ArN\text{-}NOH$$

$$ArN\text{-}N\text{-}OH \xrightarrow[Naphtholderivat]{alkalisch} Azofarbstoff.$$

Ein bis zu 10facher Überschuß an Essigsäure stört die Bestimmung des Anhydrids nicht. — *Arbeitsvorschrift für Mengen von 5—100 µg. Reagentien.* Lösung A: Man versetzt 80 ml 1 n wäßrige Natriumacetatlösung, 100 ml Aceton, 0,2 g 3-Amino-4-methoxy-6-benzoyl-aminotoluol (Brentamine Fast Violet B base, ICI Ltd.) mit 20 ml 1 n Natriumnitritlösung. Lösung B: Lösung von 0,05% 1,8-Aminonaphthol-2,4-disulfonsäure („2 S Acid") in 1%iger wäßriger Sodalösung. — *Bestimmung.* In einen 25 ml-Meßkolben gibt man 5 ml der Lösung A und 0,5—2 ml der Probe, die bis 100 µg Essigsäureanhydrid in Aceton enthält, und schüttelt gut durch. Nach 5 min füllt man mit der Lösung B bis zur Marke auf und mißt die Extinktion gegen eine Blindprobe mit einem Hilger-Spekker-Photometer (gelbgrünes Filter 605). Die Eichkurve verläuft linear. — *Für größere Mengen Anhydrid* (0,2—2,0 mg) mischt man 20 ml 1 n Natriumnitritlösung mit 80 ml 1 n Natriumacetatlösung und fügt 100 ml 0,2%ige wäßrige Dimethylanilinlösung hinzu. 20 ml dieses Reagenses werden in einem 25 ml-Meßkolben mit 0,5—2 ml der Probe in Aceton versetzt und mit weiterem Reagens zur Marke aufgefüllt. Nach 10—15 min wird gegen eine Blindprobe wie oben (violettes Filter 604) gemessen. Das Beersche Gesetz ist bei höheren Konzentrationen nicht mehr erfüllt. Die Abweichungen werden mit ± 1—2% angegeben. H. Specker

[1] Analyt. Chemistry **29**, 320—334 (1957). Univ. Madison, Wis. (USA).

[2] Chem. and Ind. **1957**, 493—494. Chem. Defence Exp. Establ., Porton, Wilts. (England).

Die Bestimmung von Natriumlaurat in Natrium-N-Lauroylsarcosinat wird von D. C. CULLUM[1] nach säulenchromatographischer Trennung der entsprechenden Säuren maßanalytisch durchgeführt. — *Arbeitsweise.* Man löst 5 g Probe in Wasser, säuert in einem 250 ml-Scheidetrichter mit 10 ml konz. Salzsäure an, schüttelt 3mal mit je 100 ml Äther aus und wäscht die Extrakte mit je 50 ml Wasser. Die vereinigten Auszüge werden eingedampft, der Eindampfrückstand wird im 100 ml-Meßkolben mit Äther zur Marke aufgefüllt (falls die Lösung trübe ist, können bis zu 10 ml Äthylalkohol hinzugefügt werden). Zur säulenchromatographischen Trennung werden 10 ml der ätherischen Lösung auf eine Säule (Länge 400 mm, ⌀ 18 mm) gebracht, die wie folgt vorbereitet wird. Man mischt 25 g Kieselgur mit 12,5 ml Pufferlösung (25 g $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$ werden in 250 ml Wasser gelöst und durch tropfenweise Zugabe von n Salzsäure auf p_H 8,50 eingestellt) und durchfeuchtet den Brei mit Äther. Man läßt die ätherische Lösung mit einer Fließgeschwindigkeit von 3 ml/min durch die Säule laufen und entwickelt unter Verwendung von Äther als beweglicher Phase in üblicher Weise. Man fängt das Eluat in 10 ml-Fraktionen auf, verdampft die einzelnen Fraktionen zur Trockne, löst die Rückstände in 10 ml Äthylalkohol (der Alkohol wird vorher gegen Phenolrot neutralisiert) und titriert die einzelnen Fraktionen mit 0,02 n Natronlauge (Mikrobürette) bis zum Farbumschlag des Indicators. Die ersten 3—4 Fraktionen des Eluats enthalten noch keine Laurinsäure und zeigen nur den Blindwert an (etwa 0,04 ml), der bei der Berechnung der einzelnen Verbrauche zu berücksichtigen ist. 1 ml 0,02 n Natronlauge entspricht 44,4 mg Natriumlaurat. Der durchschnittliche Fehler der Methode ist mit 1,3% angegeben. K. MACHNER

Über die neuere Entwicklung in der Untersuchung von Fetten durch IR-Spektroskopie berichtet H. J. HEDIGER[2] in einem Übersichtsreferat. Nach einer allgemein gehaltenen Einführung werden in einer Tabelle die für die Fettchemie wichtigen Gruppenfrequenzen angegeben. Bei langkettigen Molekeln, die an beiden Enden Gruppen mit starken Dipolen tragen, lassen sich aus mehreren Banden zwischen 6 und 7 μ wertvolle Aussagen über die Kettenlänge machen. Auch für kinetische Studien läßt sich die IR-Spektroskopie heranziehen. Dies wird am Beispiel der Verseifung von Methyllaurat (Spektren im Original) näher erläutert. Enthalten die Proben eine größere Anzahl von Estern langkettiger Carbonsäuren, dann können die IR-Spektren wegen der Überlagerung der Banden aller Komponenten nicht direkt zur Analyse herangezogen werden. Eine vorausgehende Trennung ist dann erforderlich. In diesem Fall hat sich die *Gaschromatographie* (Kieselgur mit Schmieröl imprägniert, 197° C, Trägergas Stickstoff) sehr gut bewährt.

H. SPECKER

Mit der Trennung und Bestimmung von cyclischen Iminosäuren befassen sich K. A. PIEZ, F. IRREVERRE und H. L. WOLFF[3]. Die Verff. trennen diese Verbindungen zunächst mittels Ionenaustauscher oder durch Papierchromatographie auf und bestimmen sie sodann quantitativ durch Farbreaktion mit Ninhydrin-Eisessig. Zur Bestimmung von *Hydroxyprolin* und *Allohydroxyprolin* (Gruppe A) ist es zweckmäßig, bei 20° C zu arbeiten, bei *Prolin*, *5-Hydroxypipecolinsäure*, *4,5-Dehydropipecolinsäure* (*Baikiain*) und *Pipecolinsäure* (Gruppe B) arbeitet man besser bei 100° C. Die gefundenen Werte variieren zwischen 97 und 105% d. Th. — *Arbeitsweise. Auftrennung mittels Ionenaustauscher.* Es wird ein Trennrohr von 50 × 0,9 cm benutzt, das mit einem auf 50° C heizbaren Mantel umgeben ist. In dieses füllt man Dowex 50 X 12 (Korngröße max. 400 mesh). Die Säule wird zunächst mit 50—100 ml

[1] Analyst **82**, 120—122 (1957). Colgate-Palmolive Ltd., Manchester (England).
[2] Fette und Seifen **59**, 53—54 (1957). Zürich.
[3] J. biol. Chemistry **223**, 687—697 (1956). Nat. Inst. Health, Bethesda, Md. (USA).

0,25n Natronlauge und dann mit 25—50 ml Citratpufferlösung von p_H 3,1 gewaschen. Die Pufferlösung wird durch Lösen von 245 g Natriumcitrat, 600 g Citronensäure zu 10 Liter bereitet und mit etwas Thymol konserviert. Zur Auftrennung bringt man die Probelösung, deren Volumen weniger als 1 ml betragen soll, auf den Kopf der Kolonne auf und eluiert mit einer p_H-Gradientlösung (vgl. K. A. Piez[1]), die so hergestellt wird, daß man zu 125 ml Pufferlösung vom p_H-Wert 3,1 im Verlaufe der Elution allmählich 125 ml 0,25n Natronlauge zusetzt. Die Elutionsgeschwindigkeit soll 6 ml je Stunde betragen. Es werden Fraktionen von 1 ml aufgefangen. — *Colorimetrische Bestimmung des Eluats.* Zu jeder Fraktion werden 7 ml frisch bereitete 0,15%ige Ninhydrinlösung (in Eisessig) hinzugefügt. Bei Gruppe A läßt man 130—140 min bei 20° C stehen und photometriert bei 350 mμ. Bei Gruppe B erhitzt man 35 min auf 100° C und colorimetriert nach Abkühlen und zwar 5-Hydroxypipecolinsäure bei 350 mμ, Prolin bei 510 mμ, 4,5-Dehydropipecolinsäure bei 395 mμ und Pipecolinsäure bei 565 mμ. Die Berechnung des Gehaltes erfolgt an Hand einer Eichkurve, die in gleicher Weise mit gewogenen Probemengen hergestellt wird. — *Papierchromatographischer Nachweis.* Dieser wird auf Schl. & Sch. 598 durchgeführt. Zuerst wird die Probe eindimensional mit tert.-Butylalkohol-Ameisensäure-Wasser (70 : 15 : 15) 18 Std lang entwickelt. Zur Entwicklung der 2. Dimension wird tert.-Amylalkohol-2,4-Lutidin-Wasser (178 : 178 : 114) benutzt. Die Entwicklungszeit beträgt 22—24 Std. Bei Besprühen mit Ninhydrin resultieren verschiedene Farbflecke und zwar gelb bei Hydroxyprolin, Prolin, 4,5-Dehydropipecolinsäure und purpur bei Pipecolinsäure und 5-Hydroxypipecolinsäure. Weiterhin ergeben alle cyclischen Iminosäuren eine grünblaue Farbreaktion mit Isatin.

G. Kainz

Derivative Polarographie von Kohlenhydraten. J. W. Haas jr. und C. C. Lynch[2] verwenden die Polarographie in Hydrazinsulfatlösung zur quantitativen Bestimmung von Aldopentosen. Wird die 0,1 m Hydrazinsulfatlösung mit Natriumdihydrogenphosphat (0,0528 m) gepuffert (p_H 2,3), so liefern 10^{-3} bis $2 \cdot 10^{-2}$ m Lösungen von *Ribose*, *Lyxose*, *Arabinose* oder *Xylose* bei der Polarographie der mit Stickstoff durchlüfteten Lösung (10—20 min) an der Tropfelektrode ($m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 1{,}23$) gut auswertbare Polarogramme mit einer Stufe ($E_{1/2}$ bei $-1{,}26$ bis $-1{,}20$ V), deren Höhe der Konzentration linear proportional ist. Das Verhältnis i_d/c wird für die Reihe der angegebenen vier Pentosen zu 0,319; 0,147; 0,109 und 0,0734 bestimmt, ist also stark spezifisch und kann daher zur Identifizierung der reinen Zuckerlösungen herangezogen werden. Bei Kenntnis dieser Verhältnisse sind auch zwei Zucker im Gemisch analysierbar, da die Halbstufenpotentiale fast zusammenfallen. D- und L-Formen der Zucker liefern identische Polarogramme. Die Stufen sind kinetischer Natur und werden als Ausdruck des Gleichgewichts zwischen ring- und kettenförmiger Hydrazonstruktur gedeutet. Die Reduktionsreaktion ist zwei-elektronig und p_H-abhängig.

K. Cruse

Eine Methode zur Mikrobestimmung von Zuckern mittels der Phloroglucinreaktion beschreibt N. O. Lindh[3]. Ein Teil der zu untersuchenden Zuckerlösung wird gemischt mit 8 Teilen einer Lösung A (0,1%ige Lösung von $FeCl_3$ in einem Gemisch aus 1 Teil konz. Salzsäure und 6 Teilen Eisessig). Das Volumen der zu untersuchenden Lösung beträgt zweckmäßig 0,05 ml, die Konzentration etwa 16 μm an Glucose oder 10 μm an Xylose. Die Gläser (es werden mindestens Doppelbestimmungen empfohlen) werden dicht verschlossen und dann 50 min auf 100° C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur fügt man 1 Teil einer Lösung B (0,25%ige

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1451 (1956); vgl. diese Z. **156**, 118 (1957).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 479—481 (1957). Univ. Newark, Del. (USA).

[3] Ark. Kemi **10**, 569—576 (1957). Univ. Lund (Schweden).

Lösung von Phloroglucin in einem Gemisch konz. Salzsäure-Eisessig-Wasser [1 : 2 : 1]) hinzu. Die Gläser werden erneut verschlossen, geschüttelt und dann 20 min bei Raumtemperatur stehen gelassen. Ein Teil der Gläser wird hierauf genau 4 min, der andere Teil 40 min auf 100° C erhitzt. Danach wird die Reaktion durch Einstellen in Eiswasser abgebrochen. Die Messung erfolgt im Spektralphotometer gegen eine Blindprobe aus Lösung A, die mit Lösung B versetzt ist. Bei gefärbten Untersuchungsflüssigkeiten verwendet man als Blindprobe die Untersuchungsflüssigkeit, setzt Lösung A und Lösung B hinzu, letztere aber ohne Phloroglucin. Die Zuckerkonzentration soll 20 μg/ml nicht überschreiten. Um Verluste durch Verdampfen zu vermeiden, wird empfohlen, in Ampullen zu arbeiten. Eine Standardzuckerlösung soll gleichzeitig mitlaufen, da die $FeCl_3$-Lösung nicht ganz stabil ist. Die Phloroglucinlösung ist dagegen beständig, wenn sie kühl und dunkel aufbewahrt wird. Alle Zucker geben mit dem Phloroglucinreagens zunächst eine gelbe Färbung, die aber bald verschwindet und durch andere für die einzelnen Zucker charakteristische Färbungen ersetzt wird. Man kann zwischen den Gruppen Aldohexosen, Fructosen, Pentosen, Methylpentosen und Uronsäuren differenzieren, indem man in den nach 4minutigem Erhitzen erhaltenen Lösungen die Extinktionen bei 422 mμ (Aldosen), 427 mμ (Fructose), 460 mμ (Rhamnose), 540 mμ (Fructose), 580 mμ (Aldosen) und 630 mμ Pentosen) ermittelt. Die Molarextinktionen innerhalb der einzelnen Gruppen sind dabei ziemlich gleich. Bei 40minutigem Erhitzen dagegen sind erhebliche Unterschiede zu beobachten. Die Methode erlaubt daher, mehrere Zucker nebeneinander zu bestimmen. Für ein Gemisch aus Glucose, Ribose und Rhamnose ist ein Berechnungsbeispiel angegeben, das auf der Messung der Extinktion bei drei verschiedenen Wellenlängen beruht. Beispiele für Zuckerbestimmungen in biologischem Material, z. B. *Blut*, sind angeführt. L. Acker

Trennung mehrkerniger Aromaten. Th. Wieland und W. Kracht[1] beschreiben die *Trennung mehrkerniger Aromaten* auf partiell acetyliertem Filtrierpapier (Schl. & Sch. 2043b) durch aufsteigende Papierchromatographie, wobei als Fließmittel eine Mischung aus Methanol/Äther/Wasser (4 : 4 : 1) sich als besonders günstig erwiesen hat. Jedoch sind auch die Mischungen Methanol-Wasser-Benzol (6 : 1 : 2) bzw. Methanol-Wasser-Petroläther (20 : 1 : 5) gelegentlich brauchbar. Chromatographiert wird 18—20 Std bei Zimmertemperatur. Das Sichtbarmachen der Flecken erfolgt mit Hilfe einer Analysenlampe, deren Strahlungsmaximum bei etwa 254 mμ liegt, entweder direkt durch die Fluorescenz der einzelnen Substanzen oder nach dem Photoprintverfahren durch Ausnützung der Absorption der Flecken; im letzteren Fall wird zuvor das Chromatogramm mit 2n Essigsäure transparent gemacht. Nachstehend sind (in Klammer) die R_B-Werte der untersuchten Substanzen angegeben (das sind die zurückgelegten Strecken auf die Wanderung des 3,4-Benzpyrens bezogen) *Carbazol* (5,35), *Anthracen* (4,5), *Phenanthren* (4,12), *Fluoranthen* (4,0), *Pyren* (3,78), *Triphenylen* (4,2), *1,2-Benzanthracen* (2,9), *Chrysen* (1,45), *Perylen* (3,3), *3,4-Benzpyren* (1,0). Man erkennt, daß sich selbst Isomere, wie Perylen und 3,4-Benzpyren; Chrysen, 1,2-Benzanthracen und Triphenylen mit diesem Verfahren voneinander trennen lassen. Die durch einmaliges Chromatographieren schlecht getrennten Mischungen können nach dem Trocknen des Papieres nochmals mit dem gleichen Lösungsmittel behandelt werden. — Die untere Erfassungsgrenze für die getrennten Substanzen liegt bei 2—5 μg. D. Jentzsch

Mischungen aus Toluol-2,4-diisocyanat und Toluol-2,6-diisocyanat können nach S. S. Lord jr.[2] aus den IR-Spektren (12,35 μ bzw. 12,8 μ) quantitativ analysiert

[1] Angew. Chem. **69**, 172—174 (1957). Inst. org. Chem., Univ. Frankfurt a. M.

[2] Analyt. Chemistry **29**, 497—499 (1957). E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del. (USA).

werden. Von den bei der technischen Darstellung der beiden Isomeren anfallenden anderen Produkten stört nur das Toluol-2,5-diisocyanat; aber auch diese Störung kann in fast allen praktischen Fällen vernachlässigt werden. Für die Konzentrationsbereiche von 5—95% und über 95% des 2,4-Isomeren werden zwei *Arbeitsvorschriften* angegeben: *I. Von 5—95% Toluol-2,4-diisocyanat.* Man löst unter Feuchtigkeitsausschluß je 2 g der beiden Isomeren in je 50 ml Cyclohexan, bereitet für beide Lösungen eine Verdünnungsreihe mit je (100), 80, 60, 40, 20, 10 und 5% der Ausgangslösungen und stellt in bekannter Weise für jedes Isomere die Eichkurven auf (d = 0,2 mm, NaCl-Fenster). Bei Mischungen der beiden Isomere berechnet man die gegenseitige Überlappung der beiden Banden nach folgenden Gleichungen: $A_{2,6\,(\mathrm{korr})} = A_{12,8\,\mu\,(\mathrm{gem})} - 0{,}043\, A_{12,35\,\mu\,(\mathrm{gem})}$; $A_{12,4\,(\mathrm{korr})} = A_{12,35\,\mu\,(\mathrm{gem})} - 0{,}024\, A_{12,8\,\mu\,(\mathrm{gem})}$. Der Prozentgehalt x der Probe ergibt sich aus der Gleichung: $x = 5000 \cdot A/(ab \cdot \text{Einwaage in g})$ (A = Extinktion, b = Schichtdicke in mm, a = Extinktionskoeffizient [ml · g^{-1} · mm^{-1}]). — *II. Über 95% Toluol-2,4-diisocyanat.* Zur Aufstellung der Eichkurve stellt man sich Mischungen von 0—5% Toluol-2,6-diisocyanat in Toluol-2,4-diisocyanat her und mißt die reinen Mischungen bei 12,7 μ in 0,1 mm-Küvetten. Der Extinktionskoeffizient a ergibt sich aus $a = 100 \cdot A/bc$ (A = gemessene Extinktion bei 12,7 μ, b = Schichtdicke in mm, c = Konzentration des 2,6-Isomeren in %) und daraus der Gehalt in Gewichtsprozenten = $100 \cdot A/ab$. Der Verf. benutzt für die Bestimmungen ein Perkin-Elmer Spektrometer, Modell 21 mit NaCl-Prisma, Laufgeschwindigkeit 0,5 μ/min, Verstärkerstufe 6, Dämpfung 1 und 0,26 mm Spaltbreite. Die angegebenen Analysenwerte aus synthetischen Mischungen sind sehr befriedigend. H. Specker

Nachweis und Bestimmung von Aminen und Phenolen mit Hilfe stabilisierter Diazoniumionen beschreiben J. L. Lambert und V. E. Cates[1]. *Zum Nachweis* verwenden die Verff. ein Filterpapier, das mit dem *Zirkoniumsalz des p-Arsanilsäurediazoniumions* getränkt ist. Die Amine und Phenole werden an der Bildung eines Azofarbstoffes erkannt. Zur *quantitativen Bestimmung* behandeln die Verff. die Lösungen von Diazoniumsalzen (2,5-Dichlorbenzoldiazonium- bzw. 4-Nitrobenzoldiazonium- bzw. 2-Carboxy-4-nitrobenzoldiazonium-Kationen) mit einem Kationen-Harz-Austauscher (Amberlite IR 120 in der H-Form) (die Diazoniumkationen sind bei Bindung im Ionenaustauscher stabil), eluieren bei Gebrauch die Diazoniumkationen mit Kaliumchloridlösung und stellen bei entsprechender p_H-Einstellung einen Azofarbstoff durch Kupplung mit den zu bestimmenden Aminen und Phenolen her, dessen Farbintensität der Menge des Phenols bzw. Amins proportional ist. Zahlreiche Einzelheiten möge man dem Original entnehmen. — Zur *Herstellung des Reagenspapiers* behandelt man Whatman-Papier Nr. 42 von 7 cm ⌀ mit jeweils 3 ml 5%iger Zirkonylchlorid-Octahydratlösung, trocknet, bringt anschließend in je 10 ml einer gesättigten Lösung von p-Arsanilsäure, wäscht 5—6 mal mit dest. Wasser, taucht in je 5 ml einer Lösung, die 5 g Natriumnitrit und 2 ml konz. Salzsäure in 100 ml enthält, wäscht 5—6 mal mit Wasser, trocknet im Luftstrom und bewahrt im Dunkeln auf. Bei langer Lagerung nimmt die Wirksamkeit der Papiere allmählich ab. K. Brodersen

Zur papierchromatographischen Trennung der Naphthylamin- und Naphtholsulfosäuren eignet sich nach J. Latinák und L. Skalický[2] als Lösungsmittel ein Gemisch von n-Propanol mit 5%iger $NaHCO_3$-Lösung im Volumverhältnis 2 : 1. (Das beim Mischen ausgeschiedene Salz wird abfiltriert.) Das Chromatographier-

[1] Analyt. Chemistry **29**, 508—512 (1957). State College, Manhattan, Kansas.

[2] Chem. Listy **50**, 1598—1601 (1956) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **22**, 967 (1957). Ostböhmische chem. Werke, Pardubice-Rybitvi (ČSR).

papier (Whatman Nr. 4) wird mit $NaHCO_3$ imprägniert, indem man es durch die 5%ige wäßrige $NaHCO_3$-Lösung zieht und nach Durchziehen zwischen zwei Glasstäben trocknen läßt. Die Chromatographie wird durchgeführt wie früher beschrieben[1]. Auf nicht imprägniertem Papier hat das neue Lösungsmittel ähnliche Trennungseigenschaften wie das früher[1] verwendete Gemisch n-Butanol-Pyridin-Wasser (3 : 1 : 1). Die R_f-Werte sind also hauptsächlich von der Anzahl der Sulfosäuregruppen und bei den Isomeren von der Lage der Amino- und anderen Gruppen abhängig. Die R_f-Werte der Naphthylaminsulfosäuren sind durchwegs kleiner als die der entsprechenden Naphtholsulfosäuren. Auf dem imprägnierten Papier haben dagegen die Naphthylaminsulfosäuren bis auf die 1,8 -und 2,1-Isomeren größere R_f-Werte als die Naphtholsulfosäuren. Innerhalb der Naphthylaminsulfosäuren ändert sich die Lage der Flecken durch die Imprägnierung nicht wesentlich, dagegen werden bei den Naphtholsäuren die Unterschiede größer, die Trennungen also besser. Die Kombination der Chromatographie auf imprägniertem und nicht imprägniertem Papier kann man mit Vorteil zur Identifizierung der Farbstoffzwischenprodukte benutzen. Die Versuchsergebnisse an 21 Naphthylamin- und 17 Naphtholsulfonsäuren sind im Original in Tabellen zusammengefaßt. H. Freytag

Die Trennung der 4-Chloro-trans-Zimtsäure von der entsprechenden cis-Verbindung sowie die Trennung der 2,4-Dichloro-trans-Zimtsäure von ihrer cis-Komponente mit Hilfe des schwachbasischen Ionenaustauschers Amberlite IR-4B und des stark basischen Austauschers Amberlite IRA-400 beschreibt S. Lindenfors[2]. Die trans-Säuren werden mit 0,004 m Salzsäure (in 75%igem Äthanol) und die cis-Komponenten danach mit einer Lösung, die 0,4 m an Essigsäure und 0,3 m an Natriumchlorid ist (ebenfalls in 75%igem Äthanol) eluiert. Die Fraktionskontrolle erfolgt mit einem Beckman-Modell-DU-Spektrophotometer durch Messungen der Durchlässigkeit bei den Wellenlängen 2950 und 3100 Å. Der Quotient aus beiden Zahlen ist, solange eine Komponente aus der Säule austritt, konstant. Die mit einem Perkin-Elmer-Modell 21-Spektrophotometer gemessenen IR-Spektren der vier Säuren (eingepreßt in KBr-Platten) werden im Bereich von 2—15 μ mitgeteilt und diskutiert. — *Arbeitsweise.* Die verwendeten Ionenaustauscher (60—100 mesh) werden mit 1n Natronlauge, 1n Salzsäure und wiederum mit 1n Natronlauge (jeweils in 75 Vol-%igem Äthanol gelöst) vorbehandelt. In die Glasröhre (Durchmesser 1 cm) werden 13 cm hoch IR-4B und 5 cm hoch IRA-400 eingefüllt und die Säule so lange mit 75%igem Äthanol gewaschen, bis das Eluat nur noch 0,02 m an Natronlauge ist. Nun läßt man die Lösung des trans-cis-Gemisches in 75%igem Äthanol mit einer Fließgeschwindigkeit von 20 ml/Std durch die Säule laufen. Die Bindung des Gemisches im IRA-400 läßt sich durch den Farbwechsel von Braun nach Gelb gut verfolgen. Die Elution erfolgt in der oben angegebenen Weise mit 15—20 ml/Std. Die aufgefangenen trans-Fraktionen werden vor der spektrophotometrischen Messung mit der Elutionslösung der cis-Komponente verdünnt, um vergleichbare Zahlen für die Verhältnisse der Extinktionen E_{2950}/E_{3100} zu erhalten. D. Jentzsch

Papierchromatographische Untersuchungen an 12 natürlichen Cumarinen wurden von D. P. Chakraborty und P. K. Bose[3] mit Wasser und 20 verschiedenen Mischungen organischer Lösungsmittel mit Wasser bei 25—30° C nach der aufsteigenden Methode durchgeführt. Die Tüpfelflecke enthielten 0,025 μg Substanz. Das entwickelte Chromatogramm wurde nach Behandlung mit einem der 12 verschiedenen angegebenen Sprühmittel im UV-Licht betrachtet und der R_f-Wert

[1] Latinák, J.: Chem. Listy **48**, 843, 1354 (1954); vgl. diese Z. **147**, 225, 228 (1955).
[2] Ark. Kemi **10**, 561—568 (1957). Univ. Uppsala (Schweden).
[3] J. Indian chem. Soc. **33**, 905—910 (1956).

berechnet. Es zeigte sich, daß eine Trennung gewisser Cumarine möglich ist und daß dazu Wasser das beste Lösungsmittel darstellt. HILDEGARD PLUSKAL

Zum fluorescenzanalytischen Nachweis von Indolkörpern insbesondere von Indol-3-acetonitril auf Papierchromatogrammen empfehlen H. LINSER und O. KIERMAYER[1] die Salkowski-Reaktion mit Eisen(III)-chlorid und Perchlorsäure. Das Reagens [0,5 m $FeCl_3$-Lösung + 35%ige Perchlorsäure (1 : 50)] wird auf die entwickelten Chromatogramme gesprüht und gibt mit verschiedenen Indolderivaten charakteristische Farbverbindungen. Mit Indol-3-acetonitril entsteht eine violette, im Zentrum meist gelbliche Färbung, die relativ schnell wieder verblaßt und durch Einwirken von NH_3-Dämpfen ausgebleicht werden kann. Diese Reaktion läßt etwa 0,5 μg Indol-3-acetonitril gerade noch erkennen. 24 Std nach Besprühen der Chromatogramme mit Reagenslösung tritt bei Indol-3-acetonitril eine intensive, hellgrüne Fluorescenz auf, die sehr stabil ist und weder von selbst noch nach Einwirkung von NH_3-Dämpfen verschwindet. Diese Fluorescenz läßt das Nitril noch in Mengen von 0,1 μg deutlich erkennen bzw. identifizieren. — Eine Übersicht über das Fluorescenzverhalten verschiedener Indolderivate bei verschiedenen Farbreaktionen ist der Tab. 1 zu entnehmen.

Tabelle 1. *Fluorescenzfarben der Tüpfel verschiedener Indolderivate auf Papierchromatogrammen (Whatman I) 1 Std nach Entwicklung mit verschiedenen Reagentien*

Die in Klammern gesetzten Farbangaben beziehen sich auf Chromatogramme, welche nach Durchführung der Farbreaktion mit NH_3-Dampf behandelt worden sind; + bedeutet, daß der angegebene Farbton erst 24—48 Std nach dem Besprühen in voller Intensität sichtbar ist

Substanz	Reagens		
	$FeCl_3 + HClO_4$	$NaNO_2 + HCl$	p-Dimethylaminobenzaldehyd
Indol	rosa (blau)	blau	intensiv rot
2-Methylindol	violettrot$^+$ (gelb$^+$)	dunkelviolett(gelb)	blutrot
3-Methylindol	gelb (stark gelb)	orange(lichtgrün)	dunkelviolett (blau)
Indol-3-essigsäure	rot$^+$ (bläulich$^+$)	rot (gelbgrün)	rosa
Indol-3-essigsäuremethylester	schwach blauviolett (gelblich)	gelb	—
Indol-3-essigsäureäthylester	schwach blauviolett(gelblich)	gelb	—
Indol-3-aldehyd	orange$^+$	gelblich	—
Indol-3-acetaldehyd	braun	rotbraun	braun
Indol-3-acetonitril	grüngelb$^+$ (hellgrün$^+$)		gelb
Indol-3-buttersäure	gelb	gelblich(blaugelb)	violett
Indol-3-propionsäure	gelb	orange(blaugelb)	grau
Tryptophan	blaugelb$^+$	gelbgrün$^+$	—

K. MACHNER

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **21**, 382 (1956). Stickstoffwerke AG, Linz.